Untersuchungen an Oxiden und Halogeniden der schweren Platinmetalle

von

Peter Woditsch

aus

Breslau

1969

1970 B 130

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546218_0019

Untersuchungen an Oxiden und Halogeniden der schweren Platinmetalle

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von

Peter Woditsch
aus
Breslau

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIB.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1969

Dekan: Professor Dr. F. Tichy

1. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. G. Thiele

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1967 bis September 1969 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Priv.-Doz. Dr. G. T h i e l e

möchte ich für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. K. B r o d e r s e n

bin ich für seine großzügige Unterstützung und das mir stets entgegengebrachte Vertrauen zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

		S.
Zusammenfassung		8
A.	Einleitung	14
B.	Untersuchungen am Osmiumdioxid	17
1.	Darstellung und Eigenschaften	17
2.	Röntgenographische Untersuchungen	20
2.1	Pulveraufnahmen	20
2.2	Einkristallaufnahmen	21
3.	Neutronenbeugung	22
3.1	Theoretische Grundlagen	22
3.2	Auswertung der Neutronenbeugung	24
4.	Diskussion der Struktur	28
5.	Magnetismus und Leitfähigkeit	29
C.	Untersuchungen am IrO_2	31
D.	Das Platin-Sauerstoff-System	35
1.	Einleitung	35
2.	Die α-Modifikation des Platindioxids	35
2.1	Darstellung und Eigenschaften	35
2.2	Röntgenographische Ergebnisse	36

S.

3. Untersuchungen am $Li_xPt_3O_4$ 39

3.1 Darstellung und Eigenschaften 39

3.2 Auswertung der Röntgenaufnahmen 40

3.3 Diskussion 41

3.4 Neutronenbeugungsdiagramm 43

E. Untersuchung des Platin-Brom-Systems 46

1. Literaturüberblick 46

2. Die Struktur des $PtBr_3$ 47

2.1 Darstellung und Eigenschaften 47

2.2 Strukturbestimmung 48

2.2.1 Elementarzelle und Raumgruppe 48

2.2.2 Entwicklung des Strukturmodells 49

2.2.3 Verfeinerung der Parameter 54

2.3 Diskussion der Struktur 56

3. Strukturaufklärung am $PtBr_4$ 64

3.1 Darstellung und Eigenschaften 64

3.2 Strukturbestimmung 64

3.2.1 Elementarzelle und Raumgruppe 64

3.2.2 Bestimmung der Parameter 65

3.3 Diskussion der $PtBr_4$-Struktur 67

4. Übersicht über das Pt-Br-System 70

F. Experimenteller Teil 72

1. Analysen der Verbindungen 72

S.

2. Pyknometrische Dichtebestimmungen 74

3. Magnetische Messungen 76

3.1 Ausführung der Messungen 76

3.2 $Li_{0,57}Pt_3O_4$ 78

3.3 α-PtO_2 81

3.4 OsO_2 81

3.5 $PtBr_3$ 85

4. Neutronenbeugungsuntersuchungen 86

5. Röntgenographischer Teil 88

5.1 Pulveraufnahmen 88

5.2 Einkristallaufnahmen 94

6. Aufstellung der Rechenprogramme 104

Literaturverzeichnis 107

Zusammenfassung

Durch präparative und röntgenographische Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, bei den binären Oxiden und Halogeniden der schweren Platinmetalle Osmium, Iridium und Platin Metall-Metall-Wechselwirkungen nachzuweisen.

Beim OsO_2 gelang es, die Existenz von zwei Modifikationen zu beweisen, die sich in ihren Eigenschaften und ihren Elementarzellenabmessungen unterscheiden.

"Schwarzes" OsO_2 entstand bei der Zersetzung von Oxoosmaten mit Salzsäure.

"Braunes" OsO_2 war auf mehreren Wegen darstellbar. Einkristalle konnten durch Umsetzung von Osmium mit OsO_4 im geschlossenen System und anschließenden chemischen Transport im Temperaturgefälle $650 \rightarrow 550^{\circ}$ C erhalten werden. Beide Formen kristallisieren tetragonal im Rutiltyp mit folgenden Abmessungen der Elementarzellen:

Schwarzes OsO_2:	Braunes OsO_2:
$a = 4{,}540 \pm 0{,}004$ Å;	$a = 4{,}503 \pm 0{,}004$ Å;
$c = 3{,}163 \pm 0{,}004$ Å;	$c = 3{,}184 \pm 0{,}004$ Å;
$Z = 2$; $d_{rö} = 11{,}31\ gcm^{-3}$	$Z = 2$; $d_{rö} = 11{,}42\ gcm^{-3}$

Durch eine Strukturanalyse mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenbeugung konnte nachgewiesen werden, daß beim braunen OsO_2 keine Metall-Metall-Bindungen auftreten.

Die Koordinationsoktaeder der Sauerstoffe um die Os^{4+} sind zu einer tetragonalen Bipyramide gestaucht. Die Os-O-Abstände betragen 1,942 Å (2x) und 1,996 Å (4x). Das anormal niedrige magnetische Moment und die hohe elektrische Leitfähigkeit des OsO_2 werden diskutiert.

Iridiumdioxid kristallisiert ebenfalls tetragonal mit

$$a = 4{,}499 \pm 0{,}005 \text{ Å}; \quad c = 3{,}154 \pm 0{,}004 \text{ Å};$$
$$Z = 2; \quad d_{rö} = 11{,}65 \text{ gcm}^{-3}$$

im Rutiltyp. Durch Einkristalluntersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß ähnliche Verhältnisse wie beim Osmiumdioxid vorliegen und daher keine Metall-Metall-Bindungen zu erwarten sind.

Das durch Umsetzung von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit einer KNO_3-Schmelze und anschließende Behandlung mit Wasser zugängliche Platindioxid enthält größere Mengen Wasser und Alkali. Außerdem ist es schlecht kristallisiert, so daß keine auswertbaren Röntgenaufnahmen zu erhalten sind.

Eine bessere Kristallisation, die aber nicht zur Bildung von Einkristallen führt, wurde durch Erhitzen in

$KCl-KClO_3$-Schmelzen erreicht.
Die Pulverdiagramme lassen sich unter Zugrundelegung einer primitiven Elementarzelle hexagonal mit a = 3,12 Å und c = 4,18 Å indizieren. Intensitätsberechnungen zeigten aber, daß es sich hierbei um eine Pseudozelle handelt. Eine vollständige Strukturbestimmung aus dem Pulverdiagramm gelang nicht, jedoch konnte mit Hilfe magnetischer Messungen auf eine oktaedrische Sauerstoffumgebung der Pt^{4+} geschlossen werden.

Wurde PtO_2aq längere Zeit in LiCl-KCl-Schmelzen auf Temperaturen zwischen 550 und 700° C erhitzt, so entstand ein blauschwarzes Produkt der Zusammensetzung $Li_{0,57}Pt_3O_4$. In dieser kubisch kristallisierenden Verbindung (a = 5,618 Å) liegt eine dreidimensionale Kolumnarstruktur mit Platinketten längs der kristallographischen Achsen vor. Der Pt-Pt-Abstand innerhalb der Kette beträgt 2,81 Å und ist damit vergleichbar mit dem im metallischen Platin (2,77 Å).
Wahrscheinlich ist Platin quadratisch planar von vier Sauerstoffen umgeben, jedoch gelang auch durch Neutronenbeugungsuntersuchungen keine genaue Bestimmung der Sauerstofflagen.

Durch systematische Anwendung der Methode des chemischen Transports konnten erstmals Einkristalle von

$PtBr_3$ und $PtBr_4$ hergestellt und damit die Existenz dieser Verbindungen zweifelsfrei bewiesen werden. $PtBr_3$ kristallisiert rhomboedrisch mit den Gitterkonstanten

$$a = 22{,}32 \pm 0{,}03;\ c = 9{,}034 \pm 0{,}008\ \text{Å};$$
$$Z = 36;\ d_{rö} = 6{,}67\ gcm^{-3}$$

in der Raumgruppe $R\bar{3} - C_{3i}^{2}$. Das Strukturmodell ergab sich aus Patterson-Schnitten, Verfeinerung der Atomparameter mit dreidimensionalen Fourier-Synthesen und anschließenden Least-Squares-Zyklen bis zu einem Zuverlässigkeitswert von 0,105 für 1094 mögliche Reflexe.

Die Struktur von $PtBr_3$ enthält Pt_6Br_{12}- und ${}^{1}_{\infty}[PtBr_2Br_{4/2}]$-Baugruppen.
Die sechs Platinatome der Pt_6Br_{12}-Einheit bilden ein Oktaeder, vor dessen Kanten die zwölf Bromatome liegen. Dadurch hat jedes Pt^{2+} eine quadratisch planare Umgebung. Diese Pt_6Br_{12}-Baugruppe entspricht der in den Strukturen von $PtCl_2$ und $PtBr_2$.

Pt^{4+} ist verzerrt oktaedrisch von Brom umgeben. Die Oktaeder sind jeweils mit zwei anderen über gemeinsame Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft, die um die Schraubenachsen in $R\bar{3}$ längs [001] verlaufen. Die beiden nicht zur Verknüpfung herangezogenen Bromato-

me sind in cis-Stellung. Dieses Bauprinzip entspricht weitgehend dem im PtJ_4-Typ.
Die beiden Baueinheiten sind nur lose miteinander verbunden. Oberhalb jeder $PtBr_4$-Quadratebene befindet sich ein zusätzliches Brom aus der $PtBr_6$-Kette, demnach liegen nur schwache elektrostatische Bindungen vor. Ein Bauprinzip mit kristallographisch eindeutig unterscheidbaren Pt^{2+} und Pt^{4+} wurde damit erstmals röntgenographisch nachgewiesen.

$PtBr_4$ kristallisiert rhombisch in der Raumgruppe Pbca-D_{2h}^{15} mit den Gitterkonstanten

$a = 11{,}989 \pm 0{,}007$ Å;

$b = 14{,}495 \pm 0{,}006$ Å;

$c = 6{,}331 \pm 0{,}003$ Å;

$Z = 8$; $d_{rö} = 6{,}22\ gcm^{-3}$.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für 720 Reflexe einen Zuverlässigkeitswert von 0,098.

In einer verzerrten, doppelt hexagonal dichtesten Pakkung ABAC der Bromatome sind Pt^{4+} so eingelagert, daß $[PtBr_2Br_{4/2}]$-Oktaederketten entlang [001] entstehen. Analog dem isotypen PtJ_4 befinden sich die beiden isolierten Bromatome in cis-Stellung, so daß eine gewellte Kettenanordnung zustandekommt.

Durch Pulverdiagramme gelang im System Platin-Brom der

Nachweis einer weiteren kubischen Phase mit der Gitterkonstanten a = 10,33 Å. Eine Zusammensetzung Pt_3Br_8 wäre denkbar, läßt sich aber analytisch nicht beweisen, da die chemisch reine Verbindung bisher nicht zu erhalten war.

A. Einleitung

Mit Hilfe verfeinerter Untersuchungsmethoden bei der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen sind Bindungsabstände und Bindungswinkel sehr genau zu bestimmen. Dadurch konnten bis heute Metall-Metall-Wechselwirkungen bei den verschiedensten Verbindungen nachgewiesen werden.

Am bekanntesten sind die Untersuchungen an den niederen Halogeniden des Molybdäns, Wolframs, Niobs und Tantals geworden, bei denen sechs Metallatome einen oktaedrischen Cluster bilden [1].

Ein weiteres Strukturprinzip mit Metall-Metall-Bindung liegt in Verbindungen des Typs $[Me^{II}(CH_3COO)_2]_2 \cdot 2H_2O$ [2] vor (Me = Cr, Mo, Cu, Rh). An dieser Verbindungsklasse wird die ganze Problematik der theoretischen Deutung von intermetallischen Wechselwirkungen sichtbar. Ihr sicherer Nachweis ist nur durch die Beobachtung von Metall-Metall-Schwingungen in IR-Spektren oder eine genaue Strukturuntersuchung zu erbringen. Es hat sich gezeigt, daß die Erniedrigung des magnetischen Momentes kein hinreichendes Kriterium ist. Bei einer Vielzahl von Verbindungen mußten die beobachteten extrem niedrigen atomaren magnetischen Momente theoretisch durch quantenmechanische

Austauschkräfte oder "Superaustausch" erklärt werden, da auch eine genaue Strukturanalyse keinen Hinweis auf verkürzte Metall-Metall-Abstände erbrachte.

Bei der Strukturanalyse von $PtCl_2$ [3] stellte sich heraus, daß Me_6-Cluster nicht nur bei Halogeniden von Metallen mit weniger als 8 d-Elektronen auftreten können. Der hier vorliegende Pt_6Cl_{12}-Cluster sollte nach einem Molekular-Orbital-Ansatz von COTTON und HAAS [4] keinerlei Metall-Metall-Bindungsanteile enthalten können. Legt man eine planare dsp^2-Hybridisierung für die vier Me-Cl-Bindungen zugrunde, so füllen die 48 d-Elektronen der sechs Platin sowohl die bindenden als auch die antibindenden Orbitale des Me_6-Clusters. Auch neuere Anschauungen über Metall-Metall-Bindungen [5] [6] scheinen beim $PtCl_2$ gegen eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung zu sprechen. Eine Stabilisierung der Pt_6Cl_{12}-Gruppierung könnte durch Anionen-Brückenatome zustande kommen.

Als Beitrag zur Klärung dieser Problematik sollte in einer weitergehenden Arbeit versucht werden, ob bei den schweren Platinmetallen Clustergruppierungen oder andere Metall-Metall-Bindungen nachzuweisen sind. Im Arbeitskreis BRODERSEN [7] war erst in letzter Zeit beim $RuBr_3$ eine Metall-Metall-Paarbildung gefunden

worden. BREITBACH [8] konnte durch Auswertung von Überstrukturreflexen zeigen, daß in der Kristallstruktur $^{1}_{\infty}[Ru_2Br_3Br_{6/2}]$-Gruppierungen auftreten. Dabei sind Oktaeder über gemeinsame Flächen zu unendlichen Ketten verknüpft; jeweils zwei benachbarte Rutheniumatome innerhalb der Kette rücken zu einem Ru_2-Paar zusammen. Die Metall-Metall-Bindung ermöglicht die elektrostatisch ungünstige Atomanordnung und führt zu einem anormal niedrigen magnetischen Moment der Verbindung.

Vergleichbare Verhältnisse waren bei Verbindungen des dem Ruthenium homologen Osmiums zu erwarten.
Von allen Osmiumverbindungen war die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Metall-Metall-Bindungen beim OsO_2 am größten. Hier liegt eine extreme Erniedrigung des magnetischen Momentes für ein Ion mit d^4-Konfiguration vor. Außerdem weist OsO_2 eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf [9], die mit steigender Temperatur eine starke Abnahme zeigt, ein für metallische Leiter charakteristisches Verhalten. Eingehende Untersuchungen am OsO_2 erschienen damit sinnvoll.

B. Untersuchungen am Osmiumdioxid

1. Darstellung und Eigenschaften

Vom OsO_2 sind zwei verschiedene Formen bekannt [10]. "Schwarzes" OsO_2 ist auf zwei Wegen zugänglich. Nach JOLY [11] erhält man es als Rückstand bei der thermischen Zersetzung von $K(OsO_3N)$, das leicht aus OsO_4, KOH und NH_3 in wässrigem Medium darstellbar ist. Ein weiteres Verfahren besteht nach BERZELIUS [12] in der Zersetzung des durch Zusammenschmelzen von K_2OsCl_6 mit Na_2CO_3 gebildeten Oxoosmats mit Salzsäure.
So hergestelltes OsO_2 liegt als schwarzes, fein verteiltes und sehr reaktionsfähiges Pulver vor, das an der Luft leicht zu OsO_4 oxydiert wird und bei höherer Temperatur in Os und OsO_4 disproportioniert. Magnetische Untersuchungen nach der Gouy-Methode ergaben ein sehr niedriges magnetisches Moment, dessen Temperaturverlauf in nachstehender Tabelle wiedergegeben ist.

Tab. 1: Magnetisches Verhalten von "schwarzem" OsO_2

$T[^oK]$	$\chi_{mol}^{korr} \cdot 10^6 [cm^3 Mol^{-1}]$	$\mu_{eff}[B.M.]$
90	354	0,507
195	285	0,670
291	256	0,775

Zur Darstellung von "braunem" OsO_2 sind nach diesen Untersuchungen folgende Verfahren besonders geeignet:

a) Erhitzen von Osmium im Sauerstoffstrom auf 580° C lieferte ein von Osmiumverunreinigungen freies OsO_2. Bei diesem Verfahren trat eine Schmälerung der Ausbeute durch die Bildung des leichtflüchtigen OsO_4 ein. Es gelang jedoch, das bereits von AOYAMA und WATANABE[13)] postulierte Zwischenprodukt OsO_2 bei der Verbrennung von Osmium im Sauerstoffstrom zu OsO_4 zu isolieren.

b) Durch Hydrolyse von Os^{4+}-Verbindungen entstehendes $OsO_2 \cdot aq$ ließ sich in LiCl-KCl-Schmelzen bei 700° C entwässern und lieferte gut kristallisierende Proben von braunem OsO_2.

c) Einkristalle waren durch Umsetzung von Osmium mit OsO_4 im geschlossenen Rohr und anschließenden chemischen Transport im Temperaturgefälle von 650 ⟶ 550° C zugänglich. Auch der Transport von entwässertem OsO_2 mit OsO_4 im Temperaturgefälle lieferte OsO_2 in Form von kupferfarbenen, metallisch glänzenden Einkristallen in Nadel- oder Oktaederform. Nach Auswertung von Literaturangaben [14) 15)] sollte

der Transport des OsO_2 analog dem RuO_2 über ein gasförmiges OsO_3 erfolgen.

Die an Einkristallen bei Raumtemperatur gemessene Leitfähigkeit $\sigma = 2{,}4 \cdot 10^4$ $Ohm^{-1} cm^{-1}$ [9] war in c-Gitterrichtung um den Faktor 2 größer als senkrecht dazu, ohne daß man jedoch von einer ausgeprägten Anisotropie sprechen könnte. Mit fallender Temperatur nahm die Leitfähigkeit linear zu, bis sie bei 80° K $56 \cdot 10^4$ $Ohm^{-1} cm^{-1}$ erreichte.

Das magnetische Verhalten des braunen OsO_2 entsprach weitgehend dem des schwarzen, nur traten hier etwas niedrigere Molsuszeptibilitäten auf.

Tab. 2: Magnetisches Verhalten von "braunem" OsO_2

$T[^\circ K]$	$\chi_{mol}^{korr} \cdot 10^6 [cm^3 Mol^{-1}]$	μ_{eff} [B.M.]
90°	311	0,474
195°	220	0,587
291°	204	0,693

2. Röntgenographische Untersuchungen

2.1 Pulveraufnahmen

Guinier- und Debye-Scherrer-Aufnahmen pulverförmiger Proben der beiden Formen des OsO_2 zeigten, daß eine Unterscheidung in schwarzes und braunes OsO_2 berechtigt ist. Die auftretenden Unterschiede bei den Pulveraufnahmen sind durch nachfolgende Strichdiagramme verdeutlicht.

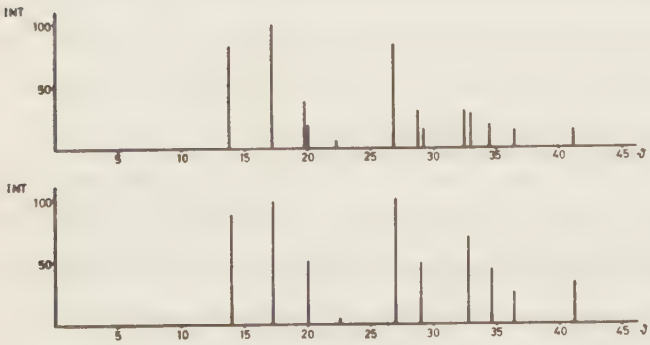

Abb. 1: Strichdiagramme von schwarzem (oben) und braunem (unten) OsO_2

Beide Formen kristallisieren im Rutiltyp. Ihre Beugungsdiagramme lassen sich tetragonal indizieren. Nach einer Ausgleichsrechnung ergaben sich die Gitterkonstanten der beiden Formen zu:

Schwarzes OsO_2:	Braunes OsO_2:
$a = 4{,}540 \pm 0{,}004$ Å	$a = 4{,}503 \pm 0{,}004$ Å
$c = 3{,}163 \pm 0{,}004$ Å	$c = 3{,}184 \pm 0{,}004$ Å
$c/a = 0{,}697$	$c/a = 0{,}707$
$Z = 2$; $d_{rö} = 11{,}31\ gcm^{-3}$	$Z = 2$; $d_{rö} = 11{,}42\ gcm^{-3}$

Die berechneten Dichten stimmen dabei sehr gut mit der pyknometrisch bestimmten Dichte von $11{,}38\ gcm^{-3}$ überein.

2.2 Einkristalluntersuchungen

Von Einkristallen des braunen OsO_2 wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen bei Drehung um [001] und [101] hergestellt und nach BUERGER [16] ausgewertet. Die Auslöschungsbedingung 0kl mit k+l=2n ist für die Raumgruppe $P4_2/mnm$ - D_{4h}^{14} des Rutiltyps erforderlich. Im Rutilgitter des OsO_2 werden die Punktlagen

2(a) (000, 1/2 1/2 1/2) mit Osmium und

4(f) $\pm$ (uu0; 1/2+u, 1/2-u, 1/2) mit Sauerstoff

besetzt. Die geringen Streuanteile des Sauerstoffs neben dem stark streuenden Osmium lassen röntgenographisch keine exakte Bestimmung des Parameters u in der obigen Struktur zu. Hierzu wurden Neutronenbeugungsaufnahmen herangezogen.

3. Neutronenbeugungsuntersuchungen am OsO_2

3.1 Theoretische Grundlagen

Nachdem heute leistungsstarke "Hochflußreaktoren" in Betrieb sind, gewinnen Neutronenbeugungsuntersuchungen für spezielle Probleme meist im Anschluß an eine Röntgenstrukturanalyse wachsende Bedeutung. Während das Streuvermögen von Atomen bei der Röntgenstrukturanalyse proportional der Anzahl der Elektronen ist und es damit unmöglich wird, Atome mit niedriger Ordnungszahl neben solchen mit hoher Ordnungszahl zu lokalisieren, tragen bei der Neutronenbeugung folgende zwei Prozesse zur Intensität des abgebeugten Strahls bei:

a) die Wechselwirkung des Neutrons mit dem Atomkern
b) die magnetische Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Neutrons mit den magnetischen Momenten

ungepaarter Hüllenelektronen aufgrund klassischer Dipol-Wechselwirkung.

Dabei wird die Kernstreuwechselwirkung von Neutronen mit Materie durch die "Kernstreulänge" b ausgedrückt (Einheit von b ist 1 Fermi = 10^{-13} cm). Sie steht in keinem systematischen Zusammenhang mit der Ordnungszahl. Zwar nimmt in erster Näherung bei der Potentialstreuung (Streuung einer ebenen Welle des Neutrons an einer starren Kugel) die Wechselwirkung mit der $\sqrt[3]{A}$ (A = Massenzahl des Kerns) zu, dieser Effekt wird jedoch überdeckt durch Resonanzstreuung angeregter Kerne infolge Neutroneneinfang und Reemission. Diese beiden Erscheinungen führen zu einer regellosen Verteilung der Kernstreuamplituden über das Periodensystem der Elemente. Dabei kann die Kernstreulänge auch negativ werden, wenn die Resonanzstreuung die Potentialstreuung überwiegt und die Neutronenenergie kleiner ist als die Resonanzenergie des Kerns (z.B. ^{1}H = -0,378 f, natürliches Isotopengemisch von Li = -1,8 f[17]). Dieser Effekt erlaubt die Lösung vieler Probleme, die röntgenographisch nicht zugänglich sind:

a) Bestimmung der Koordinaten leichter Elemente neben schweren Elementen ($Z_1 \ll Z_2$, $b_1 \approx b_2$).

b) Unterscheidung von Isotopen oder Elementen benachbarter Ordnungszahl ($Z_1 \approx Z_2$, $b_1 \neq b_2$).

c) Strukturbestimmungen an Kristallen, die Röntgenstrahlen sehr stark absorbieren, z.B. Thallium- und Quecksilber-Verbindungen.

d) Bestimmung des magnetischen Ordnungszustandes der Spinrichtung der Momentverteilung im Kristall, der Untergittermagnetisierung und der Ordnungstemperatur von Kristallen mit magnetischen Ionen.

e) Untersuchung der Temperaturbewegung der Atomkerne.

Neutronenbeugungsuntersuchungen erfordern einen weitaus größeren Aufwand als Röntgenstrukturanalysen. Zur Bestimmung der Atomlagen der leichten Sauerstoffatome neben den schweren Osmiumatomen waren sie jedoch unbedingt erforderlich.

3.2 Auswertung der Neutronenbeugung

An pulverförmigen Proben des braunen OsO_2 wurde mit thermischen Neutronen der Wellenlänge 1,193 Å das in Abbildung 2 wiedergegebene Beugungsdiagramm aufgenommen.

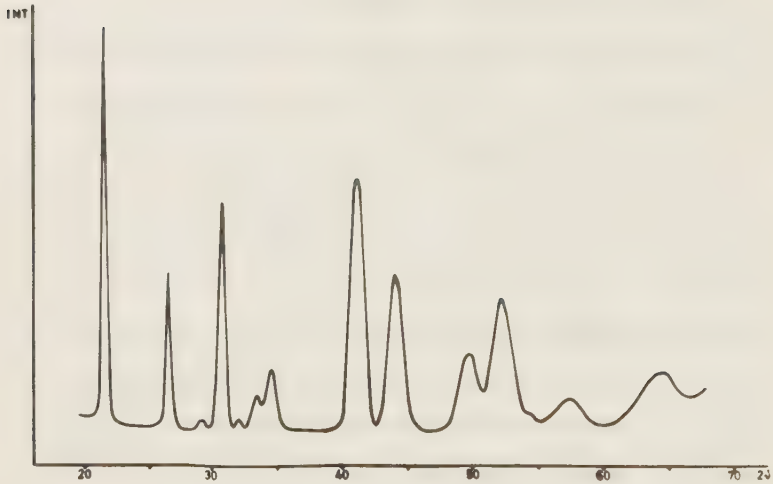

Abb. 2: Neutronenbeugungsdiagramm von OsO_2

Die Intensität des an zylinderförmigen Proben abgebeugten Neutronenstrahls folgt aus der Gleichung:

$$I = I_o \cdot \frac{\lambda^3 \cdot l_s \cdot V \cdot \varrho'}{8\pi r \varrho} \cdot \frac{H \cdot N_c^2 \cdot F_{hkl}^2}{\sin\vartheta \cdot \sin 2\vartheta} \cdot e^{-2w} \cdot A_{hkl}$$

N_c : Zahl der Elementarzellen pro cm^3

e^{-2w} : Debye-Scherrer-Temperaturfaktor

A_{hkl} : Absorptionsfaktor

F_{hkl} : Streuamplitude

I : Zahl der Neutronen im Zählrohr pro Minute

I_0 : Zahl der Neutronen, die pro Minute auf die Einheitsfläche der Probe treffen

λ : verwendete Wellenlänge

l_s : Höhe des Zählrohrfensters

r : Abstand zwischen Probe und Zählrohr

V : Volumen der Probe im Neutronenstrahl

ρ' : gemessene Dichte der Probe

ρ : theoretische Dichte der Probe

H : Flächenhäufigkeitszahl

Da sich während einer Messung die Größen λ, l_s, V, ρ', ρ und N_c nicht ändern, wurden sie, ebenso wie die durch den Monitor konstant gehaltene Zahl der Neutronen, die pro Zählpunkt auf die Probe treffen, in einer Konstanten zusammengefaßt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte bei einem Durchmesser der Probe von 1 cm und einem Absorptionskoeffizienten von 0,63 für OsO_2 [17] verzichtet werden. Die vereinfachte Beziehung zur Intensitätsberechnung lautet dann

$$I = \text{Konst} \cdot \frac{H \cdot F_{hkl}^2}{\sin\vartheta \cdot \sin 2\vartheta} \cdot e^{-2w}$$

Die Flächenhäufigkeit wurde Tabellen [18] entnommen. Für die Berechnung der Intensitäten konnte auf ein von FUNKE [19] eingerichtetes Programm zurückgegriffen werden. Als atomare Streuamplituden wurden dabei b =

1,08 f für Osmium und b = 0,577 f für Sauerstoff zugrundegelegt. Für verschiedene Werte des Parameters u der Sauerstoffe in der Punktlage 4(f)

$$\pm\ (u,u,0;\ 1/2+u,1/2-u,1/2)$$

in der Raumgruppe D_{4h}^{14} wurden die Strukturfaktoren berechnet. Die beste Übereinstimmung ergab sich bei einem Parameter u = 0,305, wobei für 15 Reflexe der Zuverlässigkeitswert R = 0,037 erreichte. In Tabelle 3 sind die berechneten Intensitäten den gefundenen gegenübergestellt.

Tab. 3: Gefundene und berechnete Intensitäten für OsO_2

Nr.	2ϑ	h k l	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ (ber.)	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ (gef.)	I_c	I_o
1	21,56	110	35,1	35,0	853	801
2	26,52	011	52,6	52,6	371	331
3	30,74	111/020	70,2	70,4	628	629
4	34,57	210	87,7	88,2	229	250
5	41,10	211	122,8	123,2	1327	1315
6	44,10	220/002	140,4	140,9	863	882
7	49,70	310/112/221	175,5	176,5	563	535
8	52,40	031	193,1	194,9	992	997
9	54,60	022	210,6	210,4	8	15
10	57,10	122/320	228,1	228,4	219	257

4. Diskussion der Struktur des braunen OsO_2

Diese Untersuchungen ergaben, daß in Übereinstimmung mit GOLDSCHMIDT [20] OsO_2 im Rutiltyp kristallisiert. Osmium ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, jedoch sind die Koordinationsoktaeder der Sauerstoffe um jedes Os^{4+} zu einer tetragonalen Bipyramide gestaucht. Die Osmium-Sauerstoff-Abstände liegen bei 1,942 Å (2x) und 1,996 Å (4x). Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu Ketten entlang der c-Achse verknüpft, die um 90° zueinander gedreht und um c/2 versetzt sind. Über gemeinsame Oktaederspitzen sind diese Ketten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Der im Hinblick auf die magnetischen Untersuchungen besonders interessierende Os-O-Os-Bindungswinkel beträgt 128°.

Die kürzesten Metall-Metall-Abstände liegen bei 3,184 Å (entlang der Kette) und 3,565 Å (zwischen den Ketten). Hinweise auf eine Os-Os-Paarbildung wurden nicht gefunden.

5. Magnetismus und Leitfähigkeit des OsO_2

Aus der Strukturanalyse konnten keine neuen Deutungsmöglichkeiten für die anormale Erniedrigung des magnetischen Momentes beim OsO_2 gefunden werden. Auch die hohe Leitfähigkeit und deren charakteristischer Temperaturverlauf, der einem metallischen Verhalten mit hoher Elektronenbeweglichkeit entspricht, konnte nicht erklärt werden. Eine direkte Überlappung der t_{2g}-Orbitale am Osmium, die bisher zur Deutung herangezogen wurde, ist bei einem Os-Os-Abstand von 3,184 Å in c-Richtung mit Sicherheit auszuschließen. Dieses Ergebnis wurde durch magnetische Messungen bei tiefen Temperaturen bestätigt. Eine magnetische Ordnung der Spinmomente am Osmium ist bis zu 4,2° K auszuschließen [21].

Die beste Deutung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften dürfte die von GOODENOUGH [22] sein. Durch Überlappen der t_{2g}-Orbitale des Os^{4+} mit einem $p\pi$-Orbital am Sauerstoff wird ein d-Band und ein π^*-Band gebildet. Beide Bänder liegen sehr nahe beieinander oder überlappen und können bis zu sechs Elektronen aufnehmen. Unter Berücksichtigung der d^4-Elektronenkonfiguration des Os^{4+} wird so eine hohe Beweglichkeit der Elektronen in diesen Bändern möglich, die im Einklang mit den Meßergebnissen zu einer nahezu

isotropen Leitfähigkeit führt. Aufgrund dieses Modells läßt sich auch das magnetische Verhalten des OsO_2 verstehen. Nach der Pauli-Peierls-Gleichung [23] kann man aus den gefundenen magnetischen Momenten eine Ladungsträgerdichte von $0,6 - 1,2 \cdot 10^{23}$ Elektronen berechnen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Berechnungen für andere Übergangsmetalle und ihre Verbindungen, bei denen ebenfalls das Bändermodell der freien Elektronenbeweglichkeit zugrundegelegt wurde.

C. Untersuchungen am IrO_2

In Verbindung mit den Arbeiten am OsO_2 wurde auch das isotype IrO_2 [24] untersucht.

Einkristalle von Iridiumdioxid werden durch eine chemische Transportreaktion im strömenden System nach SCHÄFER [+]) gewonnen. Das bei 1130° C gebildete flüchtige IrO_3 wird mit Sauerstoff verdünnt und rasch auf Temperaturen abgekühlt, bei denen durch Zerfall gebildetes IrO_2 stabil ist. Hierbei entstehen Einkristalle von mehreren Millimetern Länge, die frei von Metall sind.

Die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle konnten aus Guinieraufnahmen mit Cu-K_α-Strahlung unter Verwendung von Silizium als Eichsubstanz bestimmt werden. Eine Ausgleichsrechnung ergab:

$$a = 4{,}499 \pm 0{,}005\ \text{Å},\quad c = 3{,}154 \pm 0{,}004\ \text{Å},$$
$$c/a = 0{,}701$$

Die Röntgendichte beträgt bei zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle 11,7 gcm^{-3}.

Die Einkristalle von IrO_2 wurden mit Hilfe von Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen unter Verwendung von

---

[+]) Für die Überlassung der Einkristalle danke ich Herrn Professor H. SCHÄFER, Münster.

Mo-K_α-Strahlung untersucht.

Die systematische Auslöschung der Reflexe 0kl mit $k+l \neq 2n$ auf Präzessionsaufnahmen längs [001], [1$\bar{1}$0] und [1$\bar{1}$1] führte zu den Raumgruppen $P4_2/mnm$ - D_{4h}^{14}, $P4n2$ - D_{2d}^{8} und $P4_2nm$ - C_{4v}^{4} .

Aus den starken Intensitäten der Reflexe, die der Bedingung $h+k+l = 2n$ genügen, folgt, daß die Iridiumatome ein innenzentriertes Gitter bilden. Die Intensitäten der Reflexe mit $h+k+l \neq 2n$ stammen von den Sauerstoffatomen und sind infolge des kleineren Atomformfaktors um ein Vielfaches schwächer (Sauerstoff Z = 8; Iridium Z = 77).

Verfeinerungen des Modells in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ - D_{4h}^{14} ergaben eine Besetzung der Punktlagen 4(f)

$\pm$ (u,u,0; 1/2+u,1/2-u,1/2;)

für die vier Sauerstoffatome und 2(a)

(0,0,0; 1/2,1/2,1/2;)

für die zwei Metallatome.

Der Vergleich der berechneten und gefundenen Intensitäten als Funktion von u führte zu einem Sauerstoffparameter von 0,304. Die gefundenen und berechneten F-Werte sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

Eine genauere Bestimmung der Sauerstofflagen durch

Röntgenuntersuchungen wird wegen des niedrigen Streuanteils der Sauerstoffatome unmöglich gemacht. Es ist jedoch zu erwarten, daß beim IrO_2 analog dem OsO_2 keine Abweichung vom Rutilgitter auftritt.

Die Verknüpfung der längs ihrer vierzähligen Achse gestauchten (Ir-O:1,91 Å (4x) und 2,02 Å (2x))Sauerstoff-Koordinationsoktaeder um das Metallkation entspricht der beim OsO_2 und ist bereits dort beschrieben. Der kürzeste Iridium-Iridium-Abstand liegt in der [001]-Richtung und beträgt 3,154 Å.
Damit treten auch beim IrO_2 keine Metall-Metall-Bindungen auf.

Die einzige Iridiumverbindung, bei der bis heute mit Sicherheit Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen, ist das von KROGMANN [26] untersuchte $Ir(CO)_{2,93}Cl_{1,07}$. In dieser Kolumnarstruktur sind die übereinanderliegenden Iridium quadratisch planar von 3 CO und 1 Cl umgeben, wobei ein Bruchteil der CO-Liganden durch Chlor ersetzt wird. Dadurch erhöht sich die Oxydationszahl +1 des Iridiums geringfügig. Legt man für die quadratisch planare Umgebung des Iridiums eine dsp^2-Hybridisierung zugrunde, so besetzen die acht d-Elektronen des Ir^{1+} die restlichen d-Orbitale vollständig. Durch die Anoxydation entsteht aber die Möglichkeit, das d_z^2-Orbital mit weniger als zwei Elek-

tronen aufzufüllen und damit kann eine Wechselwirkung der Elektronen in diesen Orbitalen eintreten. Sie erklärt zwanglos den mit 2,85 Å sehr kurzen Ir-Ir-Abstand in der Kette.

D. Das Platin-Sauerstoff-System

1. Einleitung

Während bei den Dioxiden des Osmiums und Iridiums der strukturelle Aufbau weitgehend bekannt war und bisher nur geringfügige Verzerrungen der Rutilstruktur diskutiert wurden, sind über die Oxide des Platins in der Literatur die widersprüchlichsten Angaben zu finden. Im Labor und in der Technik wird ein als "Platindioxid" bezeichnetes Produkt häufig verwendet. Seine analytische Zusammensetzung weicht jedoch in den meisten Fällen erheblich von der theoretischen ab. Außerdem liegen über die Struktur des PtO_2 wenig zutreffende Literaturangaben vor. Platin bildet ein weiteres Oxid der Zusammensetzung Pt_3O_4, dessen Struktur durch das Auftreten von sehr kurzen Platin-Platin-Abständen bestimmt wird.
Untersuchungen an den Platinoxiden erschienen deshalb von besonderem Interesse.

2. Die α-Modifikation des Platindioxids

2.1 Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit einer KNO_3-Schmel-

ze und durch anschließende Behandlung des entstandenen Platinats mit Wasser erhält man PtO_2. Die Präparate enthalten jedoch noch Wasser und Alkali und sind sehr schlecht kristallisiert. Auf Pulverdiagrammen treten nur wenige diffuse Linien auf.
Deshalb wurde versucht, aus KCl-$KClO_3$- bzw. KNO_3-Schmelzen kristalline Produkte zu erhalten. Zur Entfernung löslicher Verunreinigungen wurde längere Zeit mit Königswasser und Flußsäure gekocht. Die hierbei entstehenden pulverförmigen Verbindungen waren tiefbraun gefärbt und in Säuren und Laugen unlöslich. Sie enthielten bis zu 2 % Kalium.
Magnetische Messungen ergaben Diamagnetismus mit einer Molsuszeptibilität von $-73 \cdot 10^{-6}\ cm^3 Mol^{-1}$.
Einkristalle von PtO_2 waren auch nach diesem Verfahren nicht zu erhalten.

2.2 Röntgenographische Ergebnisse

Über die Strukturuntersuchungen am PtO_2 wurde bisher von BUSCH [27) 28) 29)] berichtet. Er fand auf dem Debyeogramm einer im Sauerstoffstrom oxydierten Platinprobe neben den Linien des Platins und des $Na_xPt_3O_4$ einige diffuse Beugungsringe, die er dem PtO_2 zuordnete. Die hexagonale Indizierung ergab die Gitterkonstanten a = 3,08 und c = 4,19 Å. Nach BUSCH und GALLO-

NI [28] soll PtO_2 in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ - D_{3h}^3 mit Platin in [000] und zwei Sauerstoffatomen in 2(e) $\pm$ [00u] mit u = 0,35 kristallisieren. Es sollte demnach eine Kettenstruktur mit Pt-O-O-Pt-Ketten vorliegen. Aus diesem Strukturvorschlag resultiert jedoch ein O-O-Abstand von 1,26 Å, der noch um 0,02 Å kürzer ist, als der im Hyperoxidanion O_2^- gefundene. Eine Überprüfung dieser Struktur erschien daher unumgänglich.

Völlig unzutreffend dürfte die Veröffentlichung von GOCHE [30] sein, der aus Elektronenbeugungsuntersuchungen eine hexagonale Elementarzelle mit den Abmessungen a = 1,75 Å und c = 2,62 Å bestimmte. Die Pt-Pt-Abstände im Metall liegen jedoch bereits bei 2,77 Å !

Debye-Scherrer-Aufnahmen von PtO_2 zeigten 16 Linien, deren Indizierung hexagonal mit den Gitterkonstanten a = 3,12 Å und c = 4,18 Å gelang.

Die beobachteten Reflexe stammen im wesentlichen von den schweren Platinatomen im Gitter, da die Streuanteile der Sauerstoffe kaum ins Gewicht fallen. Mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle ergibt sich für PtO_2 eine Röntgendichte von 10,70 gcm^{-3}, eine vernünftige Größenordnung für ein Platindioxid. Die Abweichung von der pyknometrischen Dichte d_{pyk} =

8,76 gcm^{-3} ist zwar beträchtlich, läßt sich aber evtl. durch Kaliumverunreinigungen erklären. Andererseits erfordert das Vorliegen von einer Formeleinheit in der Elementarzelle ein primitives Gitter der Platinatome. Intensitätsberechnungen unter Vernachlässigung der schwachen Streuanteile des Sauerstoffs zeigten, daß keine primitive Zelle vorliegen kann. Im Pulverdiagramm fehlte eine größere Anzahl von Reflexen, z. B. 002, 003, 103 usw. Eine unbedingt notwendige Erweiterung der Elementarzellenabmessungen führte bisher jedoch zu keinem plausiblen Strukturmodell. Hierzu müßten die Streuanteile der Sauerstoffe bekannt sein, die nur durch Neutronenbeugungsuntersuchungen bestimmt werden können. Die hierfür benötigte Platinmenge stand im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

Aus den magnetischen Untersuchungen folgte mit hoher Wahrscheinlichkeit eine oktaedrische Umgebung des Platins durch die Sauerstoffatome, ähnlich wie bei den Dioxiden der anderen Platinmetalle. Diese Annahme wird gestützt durch das Auftreten einer Hochtemperaturmodifikation des Platindioxids β-PtO_2, das in einer verzerrten Rutilstruktur kristallisiert[31].

3. Untersuchungen am $Li_xPt_3O_4$

3.1 Darstellung und Eigenschaften

Während bei dem Versuch, PtO_2 aus KNO_3- oder KCl-$KClO_3$-Schmelzen zu kristallisieren, immer nur PtO_2 oder bei höheren Temperaturen elementares Platin entstand, konnte aus LiCl-KCl-Schmelzen bei Temperaturen oberhalb 550° C eine neue Phase erhalten werden.

Dieses blauschwarze Pulver zeigte eine Zusammensetzung, die der Formel $Li_xPt_3O_4$ entspricht. Der Lithiumgehalt ließ sich flammenphotometrisch bestimmen entsprechend einem x von 0,57. Damit ergab sich eine Oxydationszahl des Platins von 2,48. Diese Substanz war in allen Lösungsmitteln sowie in konzentrierten Säuren und Laugen unlöslich. Sie konnte thermisch oberhalb 700° C und durch Reduktion im Wasserstoffstrom zersetzt werden. Bei magnetischen Messungen trat schwacher Ferromagnetismus auf, der nach einer von KLEMM [32] beschriebenen Methode eliminiert wurde. Nach der diamagnetischen Korrektur über die Ioneninkremente [33] ergab sich ein temperaturabhängiger Paramagnetismus, der mit steigender Temperatur abnahm und bei 20° C einen Wert von $242 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ bzw. 0,76 B.M. erreichte.

3.2 Auswertung der Röntgenaufnahmen

Pulveraufnahmen von $Li_xPt_3O_4$ nach dem Guinier- und Debye-Scherrer-Verfahren lassen sich kubisch indizieren mit a = 5,619 Å. Für zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle errechnet sich die Röntgendichte zu 12,23 gcm^{-3}. Sie stimmt gut mit der pyknometrisch gefundenen Dichte d_{pyk} = 12,29 gcm^{-3} überein. In der folgenden Tabelle sind die d_{hkl}-Werte und Intensitätswerte für $Li_xPt_3O_4$ wiedergegeben. Der Intensitätsverlauf entspricht dabei dem von WASER und McCLANNAHAN [34] untersuchten $Na_xPt_3O_4$.

Tab. 4: Gefundene und berechnete d_{hkl}-Werte für $Li_xPt_3O_4$

Nr.	ϑ	hkl	I	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1	11,19	110	25	3,966	3,962
2	15,94	200	4	2,805	2,808
3	17,85	210	100	2,512	2,511
4	19,61	211	30	2,295	2,292
5	22,80	220	6	1,988	1,985
6	25,70	310	24	1,776	1,776
7	28,33	222	53	1,623	1,621
8	29,63	320	55	1,558	1,557
9	30,88	321	34	1,500	1,500
10	33,29	400	37	1,403	1,403
11	35,63	411/330	18	1,322	1,323
12	37,90	420	6	1,254	1,255
13	38,99	421	70	1,223	1,222

3.3 Diskussion

$Li_xPt_3O_4$ ist strukturell interessant, da hier eine dreidimensionale Kolumnarstruktur vorliegt.

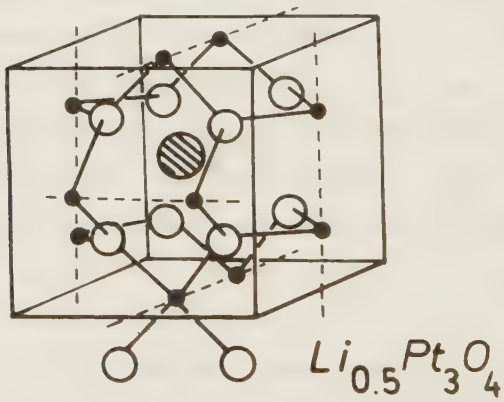

Abb. 3: Struktur des $Li_{0,5}Pt_3O_4$

Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, bilden die Platinatome Ketten parallel zu den Würfelkanten mit sehr kurzen Platin-Platin-Abständen von 2,81 Å (Pt-Pt-Abstand im Metall 2,77 Å). Die von vier Sauerstoffatomen quadratisch planar umgebenen Platin liegen übereinandergeschichtet wie in den von KROGMANN [35) 36)] untersuchten Verbindungen des Typs $K_{1,6}Pt(C_2O_4)_2$. Die Metallketten erstrecken sich jedoch im $Li_xPt_3O_4$ nach allen drei Raumrichtungen und sind durch gemeinsame Sauer-

stoffatome untereinander verknüpft. In den Mittelpunkten der durch die Verknüpfung entstehenden Sauerstoffwürfel bleibt Platz für ein Kation. In Analogie zum $K_{1,6}Pt(CN)_4$ findet man auch im $M_xPt_3O_4$ Abweichungen von der Stöchiometrie, da nur etwa die Hälfte der Lücken mit hexaedrischer Sauerstoffumgebung besetzt wird. Jedes Sauerstoffatom ist von drei Platin in Form eines gleichseitigen Dreiecks umgeben, das durch zwei Lithiumionen zu einer trigonalen Bipyramide ergänzt wird. Die Oxydationsstufe des Platins liegt im nichtdaltoniden $Li_{0,57}Pt_3O_4$ bei + 2,48. Aus den Abmessungen der Elementarzelle und den besetzten Atomlagen in der Raumgruppe $Pm\bar{3}n$ - O_h^3 mit

6 Pt in ± (1/4,0,1/2; 0,1/2,1/4; 1/2,1/4,0),

8 O in ± (1/4,1/4,1/4; 3/4,1/4,1/4 ↻),

2 Li in (000; 1/2,1/2,1/2)

ergeben sich folgende Atomabstände:

Sauerstoff-Sauerstoff	2,81 Å	
Platin-Platin	2,81 Å	(innerhalb der Kette)
Platin-Platin	3,44 Å	(zwischen den Ketten)
Lithium-Platin	3,14 Å	
Lithium-Sauerstoff	2,43 Å	
Platin-Sauerstoff	1,99 Å	

Der geringe Platin-Platin-Abstand in den Ketten kann auf eine zusätzliche Bindungsmöglichkeit der Platin über die d_z^2-Orbitale zurückgeführt werden. Der quadratisch planaren Umgebung des Platins liegt eine dsp^2-Hybridisierung zugrunde. Es stehen dann noch vier d-Orbitale am Platin zur Aufnahme der d-Elektronen zur Verfügung, die im Pt^{2+} mit 8 Elektronen voll besetzt sind. Durch die Anoxydation des Platins werden Elektronen aus dem d_z^2-Orbital entfernt und es besteht nun die Möglichkeit, daß benachbarte Platin eine Bindung eingehen. Nach dieser Anschauung sollte $Li_xPt_3O_4$ eine gute elektrische Leitfähigkeit und ein niedriges magnetisches Moment zeigen. Beide Forderungen sind beim $Li_{0,57}Pt_3O_4$ erfüllt.

3.4 Neutronenbeugungsdiagramm

Durch die röntgenographische Strukturbestimmung konnten nur die Lagen der Platinatome mit Sicherheit bestimmt werden, die Atomkoordinaten der Sauerstoffatome sind wegen der geringen Streuanteile nicht zu erhalten. Die Struktur sollte sich jedoch zweifelsfrei durch Neutronenbeugungsuntersuchungen festlegen lassen.

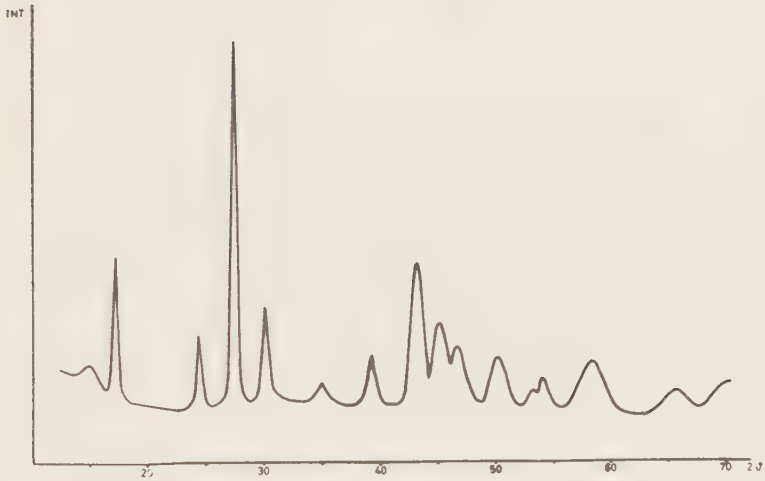

Abb. 4: Neutronenbeugungsdiagramm des $Li_xPt_3O_4$

Für die Intensitätsrechnung wurden die Kernstreulängen von Pt = 0,95 f, Li = -0,18 f und O = 0,577 f der Literatur entnommen [17]. Die gefundenen und berechneten Intensitäten sind im experimentellen Teil wiedergegeben. Für den unbefriedigenden Intensitätsverlauf ist entweder eine starke magnetische Wechselwirkung der Neutronen mit ungepaarten d-Elektronen oder ein falscher Strukturvorschlag zu diskutieren.

Eine genaue Deutung der magnetischen Wechselwirkungen übersteigt den Rahmen dieser Arbeit, bei einer

Untersuchungstemperatur von 20° C dürften jedoch keine so großen Abweichungen im Intensitätsverlauf auftreten.

Ein neuerer, besserer Strukturvorschlag konnte bisher nicht entwickelt werden. Uberlegungen, Punktlagen in einer anderen Raumgruppe zu besetzen und somit eine bessere Ubereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Neutronenbeugungsintensitäten zu erzielen, führten zu keinem positiven Ergebnis.

E. Untersuchung des Platin-Brom-Systems

1. Literaturüberblick

Nachdem die Arbeiten an den Oxiden der schweren Platinmetalle ergeben hatten, daß am ehesten noch bei den Platinverbindungen mit dem Auftreten von Metall-Metall-Bindungen zu rechnen ist, wurden die Untersuchungen auf das System Platin-Brom ausgedehnt. Wie bereits bei der Diskussion der Struktur des $Li_xPt_3O_4$ ausgeführt, sind Wechselwirkungen besonders bei Platin mit der Oxydationszahl größer +2 zu erwarten.

In der Literatur ist nur wenig über Platin-Brom-Verbindungen bekannt. PETERS [37] und MEYER [38] beschreiben ein Platintetrabromid, das bei der Zersetzung von $H_2PtBr_6 \cdot aq$ im Bromstrom bei 300° C entstand. Diese Arbeiten wurden von WÖHLER [39] fortgeführt. Er erhielt $PtBr_4$ bei der Umsetzung von Platin-Mohr mit Brom im geschlossenen System bei 300° C und durch thermische Zersetzung von H_2PtBr_6 im Bromstrom bei Temperaturen von 285 - 310°. $PtBr_4$ fiel dabei als schwarz-grünes Pulver in stöchiometrischer Zusammensetzung an. Beim Erhitzen auf 335 - 360° C entstand daraus ein grauschwarzes Pulver, dessen Zusammensetzung $PtBr_3$ entsprach und das oberhalb 410° in die Elemente zerfiel.

Ein Platin-(II)-Bromid erhielt THIELE [40] durch thermische Zersetzung von $H_2PtBr_6 \cdot 9H_2O$ bei 200° C. Es kristallisiert isotyp zum $PtCl_2$ mit Pt_6Br_{12}-Clustergruppierungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch systematische Anwendung chemischer Transportreaktion weitere Verbindungen im System Platin-Brom hergestellt und röntgenographisch untersucht.

2. Die Struktur des $PtBr_3$

2.1 Darstellung und Eigenschaften

Wird feinpulverisiertes Platin mit der dem doppelten Molverhältnis entsprechenden Brommenge im Temperaturgefälle von 920 → 300° C transportiert, so entstehen in der kälteren Zone metallisch aussehende Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, die bei Berührung leicht längs der Nadelachse auffasern. Die Kristalle sind in Wasser, verdünnten und konzentrierten Säuren unlöslich, gehen aber in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid allmählich mit orangegelber Farbe in Lösung. Sie zeigen bei der Differentialthermoanalyse nur einen endothermen Peak bei 471° C, der Zersetzung in die Elemente entsprechend.

Die Ergebnisse der Analyse waren unbefriedigend, da bei diesen Transportbedingungen kein einheitliches Produkt entstand. Wie spätere systematische Untersuchungen zeigten, wurden neben $PtBr_3$ immer noch geringe Mengen Pt und $PtBr_4$ transportiert. Auch das Auslesen von Kristallen unter dem Mikroskop ist schwierig, sobald erhebliche Kristallmengen für genauere Messungen benötigt werden, da $PtBr_3$ und $PtBr_4$ optisch sehr schlecht zu unterscheiden sind. Es mußte deshalb versucht werden, durch eine röntgenographische Strukturbestimmung die analytische Zusammensetzung zu ermitteln. Orientierende magnetische Messungen nach der Gouy-Methode lieferten einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von $\chi_{mol}^{korr} = 281 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$.

2.2 Strukturbestimmung

2.2.1 Elementarzelle und Raumgruppe

Zur Strukturbestimmung wurden 1 mm lange Kristallnadeln von etwa 0,04 mm Durchmesser herangezogen. Eine Indizierung der Guinieraufnahmen mit TlBr als Eichsubstanz war mit Hilfe der aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen gewonnenen vorläufigen Gitterkon-

stanten möglich. Die Ausgleichsrechnung führte für die rhomboedrische Elementarzelle zu den Gitterkonstanten

$$a_{rh} = 13{,}23 \pm 0{,}05\ \text{Å};\ \alpha = 114{,}98^{\circ}.$$

Daraus wurden für die hexagonale Aufstellung

$$a_h = 22{,}32 \pm 0{,}03\ \text{Å};\ c_h = 9{,}034 \pm 0{,}008\ \text{Å};$$
$$c/a = 0{,}4047$$

berechnet.

Die indizierte Pulveraufnahme ist in Tabelle 23 im experimentellen Teil wiedergegeben.

Aus der charakteristischen Auslöschungsbedingung $-h+k+l = 3n$ folgt zwingend eine rhomboedrische Raumgruppe. Die Patterson-Projektion P(uv) und Patterson-Schnitte P(uv0) und P(uv1/6) sind nur mit den Raumgruppen R3 - C_3^4, $R\bar{3}$ - C_{3i}^2 oder R32 - D_3^7 vereinbar. In allen anderen rhomboedrischen Raumgruppen treten zusätzlich Spiegelebenen auf, die zu Maxima auf Harkergeraden oder Harkerschnitten führen. Diese fehlen beim $PtBr_3$, deshalb muß eine reine Drehgruppe mit oder ohne Inversionszentrum vorliegen.

2.2.2 Entwicklung des Strukturmodells

Zur Strukturbestimmung wurden die visuell geschätzten Intensitäten von 1094 Reflexen aus Weißenberg- und

Präzessionsaufnahmen herangezogen, hieraus ließen sich die F^2-Werte nach den üblichen Methoden berechnen. Auf eine Absorptionskorrektur mußte dabei verzichtet werden.

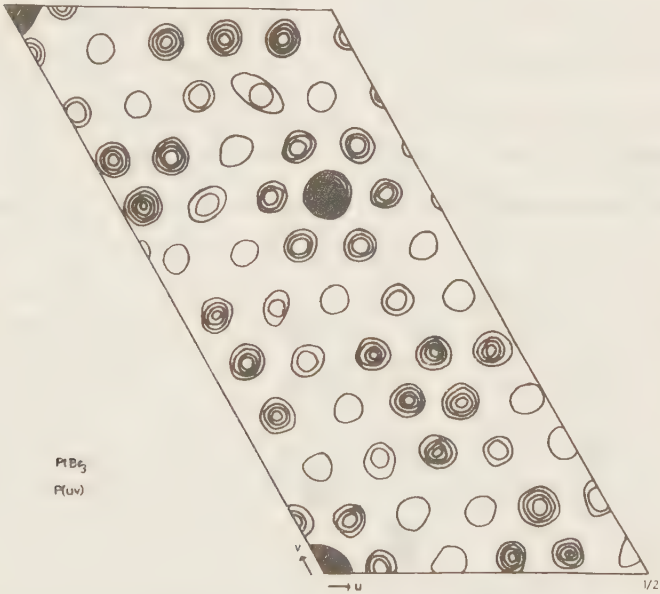

Abb. 5: Patterson-Projektion P(uv) von $PtBr_3$

In der Patterson-Projektion P(uv) sind 108 Hauptmaxima enthalten. Die Interpretation dieser Patterson-Analyse bereitete große Schwierigkeiten, da mit dem häufigen Übereinanderfallen von Pt-Pt-, Pt-Br- und Br-Br-Vektoren zu rechnen war. Für eine erste Aufgliederung dieser Maxima mußten daher Patterson-Schnitte

in verschiedenen Höhen von c angefertigt werden. Aus der Rhomboederbedingung folgt, daß 3n-Schichten längs [001] existieren müssen, in denen Brom- oder Platinatome angeordnet sein können. Die 9,03 Å der c-Gitterkonstanten erlauben dabei nur eine Dreier-Schichtenfolge der Bromatome, wenn eine dichteste Bromanordnung zugrundegelegt wird. Eine Bromschicht der dichtesten Packung erfordert eine c-Gitterkonstante von ungefähr 3 Å. Die Patterson-Projektionen P(uz) und P(vz) bestätigten diese Annahme, da sie nur Vektoren bei z = 0,1/6,1/3,1/2,2/3 und 5/6 zeigten.

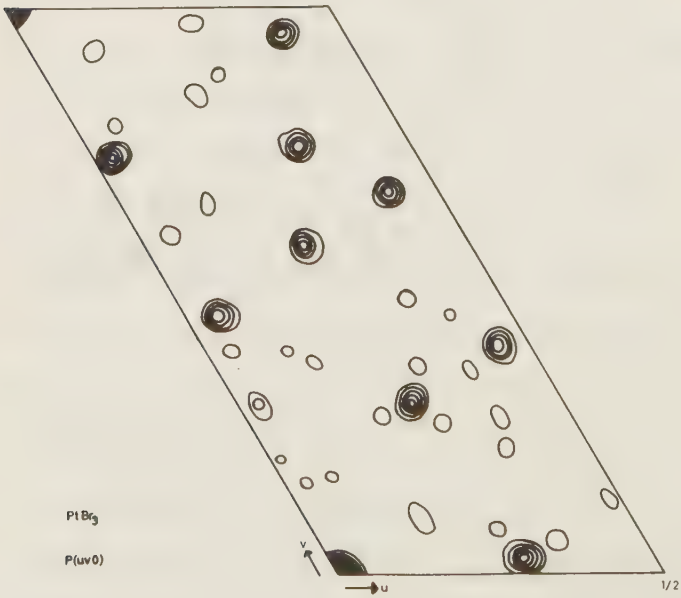

Abb. 6: Patterson-Schnitt P(uv0) von $PtBr_3$

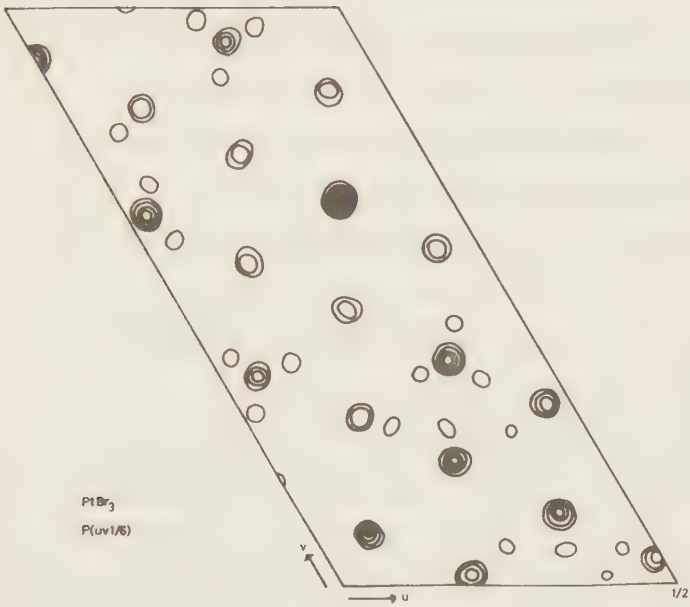

Abb. 7: Patterson-Schnitt P(uv1/6) von $PtBr_3$

Die Patterson-Schnitte P(uvz) mit z = 0 und 1/6 ließen bereits Pt_6Br_{12}-Cluster erkennen. Da, wie auf Seite 48 erläutert, zu Beginn der Strukturbestimmung das genaue Platin-Brom-Verhältnis nicht bekannt war, wurden Modelle entwickelt, die sich nur durch die Art der Verknüpfung der Cluster-Gruppierungen voneinander unterschieden. Die Platinatome bestimmen infolge ihres starken Streuvermögens weitgehend die Streuamplituden und können deshalb

allein zur Durchrechnung der Modelle verwendet werden. Zur Besetzung steht in der Raumgruppe R3 die Punktlage 9(b)

$$(000;\ 1/3,2/3,2/3;\ 2/3,1/3,1/3)$$
$$+\ (xyz;\ \bar{y},x-y,z;\ y-x,\bar{x},z)$$

zur Verfügung. Aus der Patterson-Projektion P(uv) sind für die Platin 12 verschiedene Lagemöglichkeiten abzuleiten. Eine Einschränkung der daraus entstehenden Modelle war möglich, da Strukturen, bei denen die allgemeine Punktlage in der Raumgruppe R3 besetzt ist, hinsichtlich ihres z-Parameters hemimorph sind. Das Durchrechnen der verbleibenden etwa 70 Modelle konnte daher zuerst in der (uv)-Projektion erfolgen. Als Bewertungsmaßstab für die Zuverlässigkeit der Modelle wurde dabei der Ausdruck $R = \frac{\Sigma(|F_o| - |F_c|)}{\Sigma|F_c|}$ verwendet.

Bei einem Vergleich der berechneten mit den gefundenen Strukturfaktoren wiesen nur die Modelle einen vernünftigen R-Wert auf, in denen vier bestimmte neunzählige Punktlagen besetzt waren. Diese Beobachtung brachte den entscheidenden Fortschritt in der Strukturaufklärung. Unter der Annahme von 36 Platinatomen in der Elementarzelle konnte aus der pyknometrischen Dichte ein Molekulargewicht berechnet werden, das dem $PtBr_3$ entsprach. Außerdem mußte auf das Vorhandensein

von zwei verschiedenen Strukturprinzipien geschlossen werden, die die Aufteilung des $PtBr_3$ in zwei gleich stark vertretene Baugruppen erforderten. Eine sinnvolle Umgebung der Platin- durch die Bromatome lieferte in der Projektion entlang c auf Anhieb einen Zuverlässigkeitswert von R = 0,30.

2.2.3 Verfeinerung der Parameter

Die weitere Verfeinerung der Strukturparameter mit Hilfe von Differential- und Fourier-Synthesen unter Einführung der z-Parameter wurde mit den Reflexen der einzelnen Schichtlinien getrennt durchgeführt. Da in diesem Modell die Platin nicht gleichwertig auftreten, sondern eindeutig zwischen Pt^{2+} und Pt^{4+} unterschieden werden kann, wurden in der Verfeinerung die atomaren Streuwerte von Pt^{2+}, Pt^{4+} und Br^- [18] verwendet.

Die letzte Verfeinerung für 1094 Reflexe konnte dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt werden, da bereits Konvergenz erreicht war. Obwohl zu Beginn ohne Inversionszentrum gerechnet worden war, zeigte sich, daß ein Symmetriezentrum vorlag. Dadurch stand die Raumgruppe $R\bar{3}$-C_{3i}^2 endgültig fest. Alle Platin- und Bromatome besetzen die allgemeine Punktlage 18(f) mit freien Parametern.

Das Least-Squares-Refinement erstreckte sich damit über 24 Strukturparameter, 5 Skalierungsfaktoren, 8 isotrope und später 48 anisotrope Temperaturfaktoren und ergab nach 8 Iterationen einen R-Wert von 0,085 für 941 beobachtete Reflexe und einen R'-Wert von 0,105 für 1094 mögliche Reflexe. Die endgültigen Parameter der Platin- und Bromlagen in der Punktlage 18(f)

$$(000, 1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3)$$
$$\pm\ (xyz;\ \bar{y}, x-y, z;\ y-x, \bar{x}, z)$$

von $R\bar{3}$ sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Tab. 5: Strukturparameter von $PtBr_3$

	x	y	z
Pt^{1}	0,0070	0,0936	0,1581
Pt^{2}	0,0273	0,2997	0,5074
Br^{11}	0,0073	0,0935	0,6859
Br^{12}	0,1777	0,0787	0,0003
Br^{21}	0,3015	0,2720	0,9912
Br^{22}	0,0201	0,2033	0,3564
Br^{23}	0,2811	0,0646	0,6734
Br^{24}	0,2987	0,1810	0,3430

Tab. 6: Anisotrope Temperaturfaktoren der letzten Verfeinerung. Negative Werte sind durch einen Overall-Temperaturfaktor von 1,15 bedingt. (Alle Werte $\cdot 10^{-6}$)

	B_{11}	B_{12}	B_{13}	B_{22}	B_{23}	B_{33}
Pt^{1}	- 341	- 243	130	- 501	- 348	2909
Pt^{2}	- 482	- 213	167	- 501	103	2045
Br^{11}	- 282	- 58	- 792	- 213	- 182	3431
Br^{12}	- 211	- 176	578	151	872	-3179
Br^{21}	- 335	- 345	543	- 667	685	5222
Br^{22}	213	- 96	- 466	- 363	-1520	1529
Br^{23}	6	186	- 719	- 204	242	2131
Br^{24}	342	12	32	- 166	148	3794

2.3 Diskussion der Struktur

Abb. 8: Projektion der Elementarzelle von $PtBr_3$ längs [001]. Die z-Parameter sind in 1/6 c angegeben.

Abbildung 8 zeigt eine Projektion der Elementarzelle längs [001]. Es sind deutlich die beiden verschiedenen Bauprinzipien erkennbar. Pt_6Br_{12}-Cluster liegen um 0,0,0; 1/3,2/3,2/3 und 2/3,1/3,1/3, während entlang der dreizähligen Schraubenachsen unendliche Ketten aus über gemeinsame Kanten verknüpften Oktaedern aufgewendelt sind.

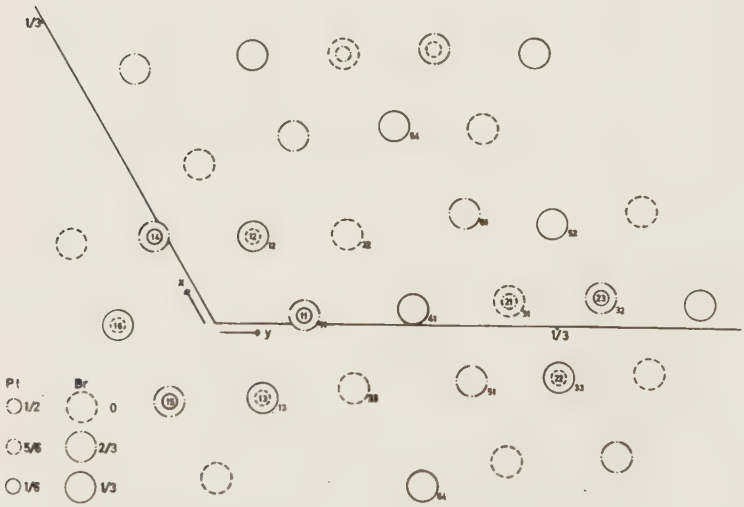

Abb. 9: Projektion der Pt_6Br_{12}- und $^1_\infty[PtBr_2Br_{4/2}]$-Gruppierung im $PtBr_3$ entlang [001]. Die z-Parametersind durch unterschiedliche Strichführung verdeutlicht.

Tab. 7: Die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel in der Struktur von $PtBr_3$

Atom 1	Atom 2	Abstand in Å	Atom 1	Atom 2	Abstand in Å
Pt_{11}	Pt_{14}	3,491	Pt_{21}	Br_{52}	2,475
Pt_{11}	Pt_{12}	3,495	Pt_{21}	Br_{61}	2,437
Pt_{11}	Pt_{16}	4,940	Pt_{21}	Br_{31}	4,505
Pt_{21}	Pt_{22}	3,639	Pt_{21}	Br_{31}	4,530
Pt_{21}	Pt_{23}	3,639	Br_{41}	Br_{11}	3,776
Pt_{11}	Br_{12}	2,461	Br_{41}	Br_{12}	3,814
Pt_{11}	Br_{13}	2,454	Br_{41}	Br_{13}	3,735
Pt_{11}	Br_{22}	2,436	Br_{41}	Br_{22}	3,851
Pt_{11}	Br_{23}	2,437	Br_{41}	Br_{23}	3,937
Pt_{11}	Br_{41}	2,930	Br_{41}	Br_{31}	3,526
Pt_{11}	Br_{11}	4,265	Br_{41}	Br_{33}	3,774
Pt_{11}	Br_{11}	4,765	Br_{41}	Br_{51}	3,529
Pt_{21}	Br_{32}	2,568	Br_{41}	Br_{52}	3,523
Pt_{21}	Br_{33}	2,518	Br_{41}	Br_{54}	3,833
Pt_{21}	Br_{41}	2,483	Br_{41}	Br_{61}	3,465
Pt_{21}	Br_{51}	2,470	Br_{41}	Br_{64}	3,903

Bindungswinkel:

Pt_{12}-Pt_{11}-Pt_{13}	59,9°	Br_{12}-Pt_{11}-Br_{41}	87,3°
Pt_{14}-Pt_{11}-Pt_{15}	60,0°	Br_{13}-Pt_{11}-Br_{23}	89,8°
Pt_{22}-Pt_{21}-Pt_{23}	121,8°	Br_{13}-Pt_{11}-Br_{41}	89,8°
		Br_{22}-Pt_{11}-Br_{23}	89,9°
Clustergruppierung:		Br_{22}-Pt_{11}-Br_{41}	91,2°
Br_{12}-Pt_{11}-Br_{13}	90,2°	Br_{23}-Pt_{11}-Br_{41}	93,9°
Br_{12}-Pt_{11}-Br_{22}	90,0°		

Fortsetzung Tab. 7:

Kettengruppierung:

Br_{31}-Pt_{21}-Br_{31}	178,9°	Br_{33}-Pt_{21}-Br_{52}	87,4°
Br_{32}-Pt_{21}-Br_{33}	91,6°	Br_{33}-Pt_{21}-Br_{61}	177,0°
Br_{32}-Pt_{21}-Br_{41}	176,9°	Br_{41}-Pt_{21}-Br_{51}	90,7°
Br_{32}-Pt_{21}-Br_{52}	90,9°	Br_{41}-Pt_{21}-Br_{52}	90,7°
Br_{32}-Pt_{21}-Br_{61}	89,4°	Br_{41}-Pt_{21}-Br_{61}	89,5°
Br_{33}-Pt_{21}-Br_{41}	89,7°	Br_{51}-Pt_{21}-Br_{52}	177,8°
Br_{33}-Pt_{21}-Br_{51}	92,2°	Br_{52}-Pt_{21}-Br_{61}	89,7°

Die Bromatome allein bilden im $PtBr_3$ eine stark verzerrte, kubisch dichteste Kugelpackung, jedoch fehlen die in den Mittelpunkten der Pt_6Br_{12}-Cluster liegenden Bromatome der dichtesten Packung. Die Brom-Brom-Abstände liegen zwischen 3,46 und 3,93 Å. Die Koordinationszahl der Bromatome zueinander ist im allgemeinen 12, nur für die zum Cluster gehörenden Brom liegt sie bei 11 infolge des fehlenden Broms in der Clustermitte.

Auffallend ist die Verteilung der Platinatome in dieser Brompackung. Es liegen keine Pt^{3+}-Ionen vor, sondern röntgenographisch eindeutig unterscheidbare Pt^{2+} und Pt^{4+}. Dies führt zu zwei verschiedenen Bauprinzipien.

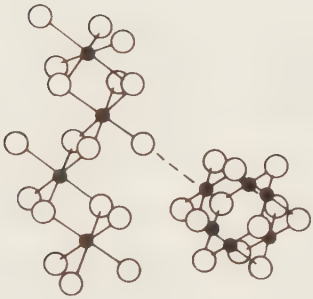

Abb. 10: Die beiden Bauprinzipien der Struktur von $PtBr_3$ und ihre Verknüpfung

Die 18 Pt^{2+} bilden drei Oktaeder, die um die Punkte 000, 1/3,2/3,2/3 und 2/3,1/3,1/3 zu liegen kommen. Diese Pt_6-Gruppen werden nun jeweils von 12 Bromatomen, die vor den 12 Kanten der Oktaeder liegen, zu dem vom $PtCl_2$ und den niederen Halogeniden des Niobs und Tantals her bekannten M_6X_{12}-Cluster ergänzt. Jedes Platinatom erhält dadurch eine quadratisch planare Bromumgebung mit einem mittleren Platin-Brom-Abstand von 2,449 Å. Diese Anordnung läßt eine energetisch günstige dsp^2-Hybridisierung am Pt^{2+} zu, wie sie bei fast allen bisher bekannten Pt(II)-Verbindun-

gen gefunden wird. Erstaunlich ist dabei nur die Anhäufung der Pt^{2+}-Ionen an einigen wenigen Punkten der Elementarzelle in Form dieser äußerst dichten und hochsymmetrischen Cluster-Gruppierung. Ihr Auftreten muß nicht unbedingt von Metall-Metall-Wechselwirkungen verursacht werden, für deren Kriterium der Metall-Metall-Abstand herangezogen werden kann. Bereits beim Pt_6Cl_{12} mit einem Pt-Pt-Abstand von 3,36 Å ist ein wirksamer Beitrag der Metall-Metall-Bindung zur Stabilisierung des Clusters umstritten. Bei der Pt_6Br_{12}-Gruppierung mit dem Platin-Platin-Abstand von 3,493 Å dürften Metall-Metall-Bindungen nur einen äußerst geringen Anteil haben.
Nach dem von COTTON und HAAS [4)] erstellten Molekular-Orbital-Ansatz zur theoretischen Deutung der Metall-Metall-Bindung bei Me_6-Clustern sind für das Pt^{2+} auch keinerlei Bindungsanteile durch Pt-Pt-Bindungen zu erwarten, da die d^8-Konfiguration des Pt^{2+} mit 48 Elektronen im Pt_6-Cluster sowohl die bindenden als auch die antibindenden Molekülbahnfunktionen vollständig besetzt. Ein Zusammenhalt des Clusters allein durch Halogenbrückenatome scheint möglich.

Die Pt^{4+}-Ionen sind in Oktaederlücken der Brompackung eingebaut. Diese Koordination ist für Pt^{4+} mit einer d^6-Elektronenkonfiguration besonders günstig, da durch d^2sp^3-Hybridisierung und vollständige Besetzung

der verbleibenden t_{2g}-Orbitale des Platins im Oktaederfeld eine maximale Kristallfeldenergie gewonnen wird.

Überraschend ist die Verknüpfung dieser Oktaeder über gemeinsame Kanten zu spiralförmig verlaufenden Ketten längs [001] (s. Abb. 8 und 10). Die daraus resultierenden gewendelten Oktaederketten um die Schraubenachsen in der Raumgruppe $R\bar{3}$ werden am besten durch die Schreibweise $^{1}_{\infty}[PtBr_2Br_{4/2}]$ charakterisiert. Dadurch soll ausgedrückt werden, daß vier Bromatome anteilig jeweils zu zwei Platin gehören, während zwei Brom nur einem Platin zugeordnet sind. Die Verknüpfung geschieht dabei in der Form, daß jeder Oktaeder mit jedem benachbarten in der Kette eine gemeinsame Kante besitzt. Die beiden allein zu einem Platin gehörenden Bromatome sind dabei in cis-Stellung, ähnlich einem im letzten Jahr am PtJ_4 [41] gefundenen Strukturprinzip. Die Pt-Br-Abstände innerhalb der Oktaeder sind unterschiedlich, je nachdem ob das Brom isoliert einem Platin allein angehört oder eine verknüpfende Funktion erfüllt. Dementsprechend werden die größten Abstände mit 2,568 Å und 2,518 Å bei den Bromatomen beobachtet, die zwei Oktaedern gemeinsam sind und außerdem noch oberhalb bzw. unterhalb der Platinatome benachbarter Oktaeder liegen. Zwei weitere Brom im Abstand von 2,470 Å bzw. 2,475 Å erfüllen nur ver-

knüpfende Funktionen innerhalb der Kette. Der kürzeste Pt-Br-Abstand mit 2,437 Å wird bei einem Brom beobachtet, das völlig isoliert einem Platin angehört. Das sechste Brom im Abstand von 2,483 Å schließlich verbindet die beiden Bauprinzipien lose miteinander. Es liegt im Abstand von 2,930 Å oberhalb der $PtBr_4$-Quadratebene der Clustergruppierung.
Die lockere Verknüpfung des Pt_6Br_{12}-Clusters und der $^1_\infty[PtBr_2Br_{4/2}]$-Kette erklärt zwanglos die leichte Spaltbarkeit der Kristallnadeln längs der c-Gitterachse.

Die Molsuszeptibilität $\chi_{mol}^{korr} = 280 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ wäre für eine Pt(III)-Verbindung anormal niedrig. Dieser Effekt wird zwanglos durch die Annahme erklärt, daß im Kristallgitter eine Art "Disproportionierung" in Pt^{2+} und Pt^{4+} stattfindet. Wird eine dsp^2- bzw. d^2sp^3-Hybridisierung am Pt^{2+} bzw. Pt^{4+} angenommen, so tritt ein Gewinn an Kristallfeldenergie ein und für die vollbesetzten verbleibenden d-Orbitale sind keine paramagnetischen Momente zu erwarten. Bei den meisten bisher untersuchten Verbindungen der 4d- und 5d-Übergangsmetalle sind jedoch den magnetischen Grundzuständen bei Raumtemperatur bereits angeregte Zustände beigemischt, die zu dem schwachen, über weite Temperaturbereiche unabhängigen van Vleck'schen Paramagnetismus führen.

3. Strukturaufklärung am $PtBr_4$

3.1 Darstellung und Eigenschaften

Wird Platin im geschlossenen System mit größerem Bromüberschuß umgesetzt und anschließend ein chemischer Transport im Temperaturgefälle 900 $\longrightarrow$ 350° C vorgenommen, so werden Gemische aus $PtBr_4$ und $PtBr_3$ erhalten. Platintetrabromid kristallisiert in blauschwarzen, metallisch glänzenden Nadeln. Die Kristalle zeigen extreme Spaltbarkeit längs der Nadelachse. $PtBr_4$ ist in Säuren und Laugen auch bei höherer Temperatur unlöslich, geht aber analog $PtBr_3$ in Dimethylsulfoxid in Lösung. Es konnte kein Verfahren gefunden werden, um $PtBr_3$ und $PtBr_4$ chemisch voneinander zu trennen. Da für Analysen und magnetische Messungen keine reine Substanz zur Verfügung stand, mußte die Bestätigung der vermuteten Zusammensetzung wie beim $PtBr_3$ der Röntgenstrukturanalyse überlassen werden.

3.2 Strukturbestimmung

3.2.1 Elementarzelle und Raumgruppe

Die Strukturuntersuchungen am $PtBr_4$ fanden an Nadeln

von 0,01 bis 0,02 mm Durchmesser statt. Die Reflexe der Guinieraufnahmen ließen sich dabei rhombisch indizieren. Eine Ausgleichsrechnung ergab die Gitterkonstanten

$$a = 11{,}989 \pm 0{,}007\ \text{Å};$$
$$b = 14{,}495 \pm 0{,}008\ \text{Å};$$
$$c = 6{,}331 \pm 0{,}004\ \text{Å};$$
$$Z = 8;\ d_{rö} = 6{,}22\ \text{gcm}^{-3}\ .$$

Die Nadelachse entspricht dabei der [001]-Richtung. Eine Netzebenenstatistik ergab für das Platintetrabromid nachstehende Auslöschungsbedingungen:

h0l mit l = 2n	(00l mit l = 2n)
0kl mit k = 2n	(0k0 mit k = 2n)
hk0 mit h = 2n	(h00 mit h = 2n)

Diese Auslöschungsbedingungen sind charakteristisch für die Raumgruppe Pbca-D_{2h}^{15}. Das Auftreten dieser Raumgruppe legte eine Isotypie des $PtBr_4$ zum PtJ_4 nahe, dessen Struktur bereits von HOLLE [41] bestimmt war.

3.2.2 Bestimmung der Parameter

Zur weiteren Strukturuntersuchung wurden die nach der multiplen Filmmethode visuell geschätzten Inten-

sitäten der Weißenberg-Aufnahmen hk0, hk1, hk2 und hk3 herangezogen.

Ausgangspunkt zur Bestimmung der Parameter nach dem "Trial and Error"-Verfahren waren die beim PtJ_4 gefundenen vorläufigen Parameter [41]. Sie wurden einer dreidimensionalen Fouriersynthese zugrundegelegt, die zu einer Bestätigung des Strukturbildes führte. Die richtigen Parameter der Platin- und Bromlagen konnten daraus entnommen werden. Ihre Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach zwölf Iterationen für 720 mögliche Reflexe einen Zuverlässigkeitswert von R = 0,118. Die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde nach acht Zyklen bei einem R-Wert von 0,097 abgebrochen. Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tab. 8: Atomparameter der Struktur von $PtBr_4$

	x	y	z
Pt^{11}	0,3554	0,1893	0,8998
Br^{11}	0,2398	0,1901	0,5783
Br^{21}	0,4723	0,1885	0,2161
Br^{31}	0,4708	0,4295	0,2468
Br^{41}	0,2362	0,4291	0,5556

Tab. 9: Anisotrope Temperaturfaktoren der Least-Squares-Verfeinerung bei einem R-Wert von 0,097. Negative Vorzeichen werden durch Absorptionseffekte hervorgerufen (B-Werte $\cdot 10^{-6}$)

	B_{11}	B_{12}	B_{13}	B_{22}	B_{23}	B_{33}
Pt^{11}	644	- 71	115	604	298	6301
Br^{11}	1251	- 177	- 112	1395	150	8436
Br^{21}	1035	182	- 57	1363	- 457	4473
Br^{31}	1361	- 401	480	1352	428	14116
Br^{41}	2891	462	- 129	1391	- 253	- 255

3.3 Diskussion der $PtBr_4$-Struktur

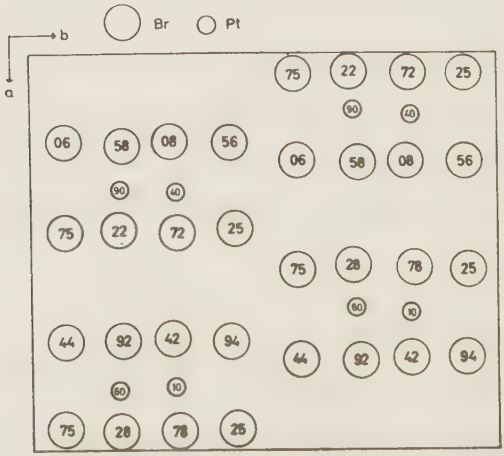

Abb. 11: Projektion der Elementarzelle des $PtBr_4$ längs [001] (z-Parameter in 1/100 c).

Wie aus Abbildung 11 ersichtlich, liegt im $PtBr_4$ in der [100]-Richtung eine Schichtung der Bromatome ABACA vor, die einer annähernd doppelt hexagonal dichtesten Kugelpackung entspricht. Jedes Bromatom ist in dieser dichtesten Packung von 12 weiteren in einem Abstand zwischen 3,41 und 4,25 Å umgeben. Die wichtigsten Abstände und Winkel der Struktur des $PtBr_4$ sind in Tabelle 10 angegeben.

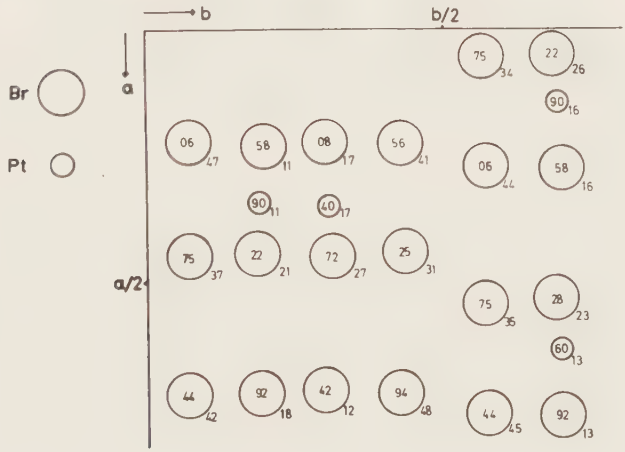

Abb. 12: Projektion der Baugruppe $^{1}_{\infty}[PtBr_2Br_{4/2}]$ des $PtBr_4$ entlang [001] (z-Parameter in 1/100 c).

Tab. 10: Die wichtigsten Abstände (in Å) und Bindungswinkel in der Struktur von $PtBr_4$

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Abstand
Pt_{11}	Pt_{17}	3,622	Br_{31}	Br_{23}	3,822
Pt_{11}	Br_{11}	2,465	Br_{31}	Br_{27}	3,429
Pt_{11}	Br_{17}	2,500	Br_{31}	Br_{27}	3,769
Pt_{11}	Br_{21}	2,445	Br_{31}	Br_{35}	3,799
Pt_{11}	Br_{27}	2,540	Br_{31}	Br_{35}	3,866
Pt_{11}	Br_{37}	2,413	Br_{31}	Br_{41}	3,425
Pt_{11}	Br_{47}	2,442	Br_{31}	Br_{44}	3,438
Br_{31}	Br_{12}	3,825	Br_{31}	Br_{45}	4,254
Br_{31}	Br_{17}	3,439	Br_{31}	Br_{48}	3,714
Br_{31}	Br_{21}	3,500			

Bindungswinkel:

Pt_{17}-Pt_{11}-Pt_{17}	121,9°	Br_{17}-Pt_{11}-Br_{47}	89,1°
Br_{11}-Pt_{11}-Br_{17}	93,3°	Br_{21}-Pt_{11}-Br_{27}	92,9°
Br_{11}-Pt_{11}-Br_{27}	85,9°	Br_{21}-Pt_{11}-Br_{37}	89,9°
Br_{11}-Pt_{11}-Br_{37}	89,7°	Br_{21}-Pt_{11}-Br_{47}	90,0°
Br_{11}-Pt_{11}-Br_{47}	90,5°	Br_{27}-Pt_{11}-Br_{37}	89,8°
Br_{17}-Pt_{11}-Br_{21}	87,2°	Br_{37}-Pt_{11}-Br_{47}	89,7°
Br_{17}-Pt_{11}-Br_{27}	91,4°		

Die Platinatome sind in diese dichteste Brompackung so eingebaut, daß jeweils zwei benachbarte Oktaederlücken besetzt werden. Vier Brom übernehmen die Verknüpfung, während zwei Brom in cis-Stellung nur zu einem Platin gehören. Diese Anordnung wird durch die Schreibweise $^{1}_{\infty}[PtBr_2Br_{4/2}]$ charakterisiert. Längs

der [001]-Richtung laufen Oktaederketten, in denen die Oktaeder über jeweils zwei Kanten verknüpft sind. Zwischen diesen Ketten herrschen nur geringe Bindungskräfte, was eine leichte Spaltbarkeit längs c zur Folge hat. Dieses Strukturprinzip stimmt weitgehend mit dem im PtJ_4 überein.

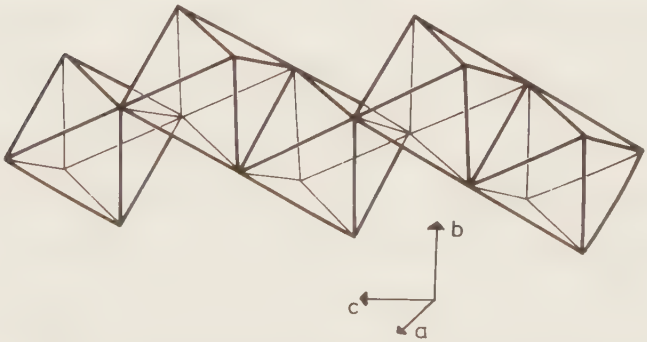

Abb. 13: Verknüpfung der Koordinationsoktaeder im $PtBr_4$

5.4 Übersicht über das Platin-Brom-System

Im Platin-Brom-System sind durch diese Untersuchungen nunmehr drei Phasen eindeutig bestimmt und strukturell aufgeklärt: $PtBr_2$, $PtBr_3$ und $PtBr_4$. $PtBr_2$ ist isotyp zum $PtCl_2$. Die Struktur enthält isolierte Pt_6Br_{12}-Cluster. Beim Übergang zum $PtBr_3$

bleiben die Cluster erhalten, jedoch treten zwischen ihnen zusätzliche Ketten aus $^{1}_{\infty}[PtBr_2Br_{4/2}]$-Einheiten auf. Diese Kettenanordnung bestimmt ausschließlich die Struktur des $PtBr_4$.
Außer diesen drei Phasen im Platin-Brom-System sind noch weitere denkbar, indem eine unterschiedliche Anzahl von Pt^{2+} und Pt^{4+} in eine dichteste Packung eingelagert wird. Zwei Pt^{2+} und ein Pt^{4+} würden z.B. einer Stöchiometrie von Pt_3Br_8 entsprechen. Eine Phase dieser Zusammensetzung konnte kürzlich im Platin-Jod-System nachgewiesen werden [42]. Auch im Platin-Brom-System wurden auf einigen Guinieraufnahmen Hinweise auf weitere Phasen in Form zusätzlicher Linien gefunden. Die Pulveraufnahme einer dieser Phasen ließ sich kubisch indizieren mit einer Gitterkonstanten von 10,33 Å. Diese Gitterkonstante entspricht einer kubisch dichtesten Brompackung. Leider gelang es nicht, dieses Produkt chemisch rein zu gewinnen, so daß eine analytische Bestimmung der Zusammensetzung unmöglich war. Die d_{hkl}-Werte des Pulverdiagramms sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

F. Experimenteller Teil

1. Analysen der Verbindungen

Die Oxide und Halogenide der Platinmetalle lassen sich im Wasserstoffstrom reduzieren oder thermisch in die Elemente zersetzen. Der Metallgehalt dieser Verbindungen ist daher leicht gravimetrisch zu bestimmen.

Bei den Osmiumdioxiden gelang die Reduktion zum Metall im Wasserstoffstrom bereits bei 200° C. Zwei Analysenbeispiele sind im folgenden wiedergegeben:

	braunes OsO_2	schwarzes OsO_2
Einwaage OsO_2:	34,718 mg	52,735 mg
Auswaage Os :	29,852 mg	45,851 mg
Os gefunden :	85,98 %	85,32 %
theoretisch :	85,66 %	

Die Analysen des Platindioxids durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 400° C ergaben gegenüber dem theoretischen Platingehalt von 85,9 % stets zu niedrige Werte: 83,5 %, 83,65 %, 83,7 %. Diese Ergebnisse sind bedingt durch die qualitativ leicht nachweisbaren Alkaliverunreinigungen, die auch durch häufiges Kochen des PtO_2 mit Wasser oder Königswas-

ser nicht zu entfernen waren.
Die Bestimmung des Alkaligehalts gelang flammenphotometrisch, nachdem PtO_2 im Wasserstoffstrom reduziert und der Rückstand in Königswasser gelöst worden war. Das aus KNO_3-Schmelzen gewonnene PtO_2 enthielt zwischen 1,9 und 2,2 % Kalium. Bei diesen Bestimmungen wurde das Flammenphotometer Eppendorf der Firma Netheler & Hinz GmbH, Hamburg-Wellingsbüttel, verwendet.

Die Zusammensetzung des $Li_xPt_3O_4$ folgte aus dem Lithium- und Platingehalt. Eine photometrische Lithiumbestimmung nach der Reduktion des $Li_xPt_3O_4$ im Wasserstoffstrom bei 400° C und Auflösen der entstandenen LiPt-Phase in Königswasser (eingewogen 1088,5 mg, gefunden 6,6 mg Li) führte zu einem Lithiumgehalt von 0,6 % entsprechend einem $Li_{0,57}Pt_3O_4$.
Der Lithium- und Platin-Gesamtgehalt ließ sich in dieser Verbindung durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 700° C oder durch die thermische Zersetzung bei noch höheren Temperaturen über die dabei entstehende LiPt-Phase gravimetrisch bestimmen.

Einwaage $Li_xPt_3O_4$	:	530,96 mg	614,70 mg
Auswaage Li+Pt	:	479,00 mg	551,03 mg
Li+Pt gefunden	:	90,10 %	89,61 %
theoretisch	:	89,78 %	

Berücksichtigt man den vorher zu 0,6 % bestimmten Lithiumgehalt, so ergibt sich daraus ein Platinwert von 89,5 bzw. 89,1 %, der gut mit dem theoretischen von 89,18 % übereinstimmt.
Bei den Platinbromiden war leider keine Analyse möglich, da wie bereits erwähnt, nicht genügend reine Substanzen zur Verfügung standen. Beim chemischen Transport bildeten sich immer Gemische aus $PtBr_3$, $PtBr_4$ und einer Verbindung unbekannter Zusammensetzung. Das Platin-Brom-Verhältnis der Bromide folgte aus der Strukturbestimmung.

2. Pyknometrische Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte wurde mit einem Pyknometer von 3 ml Inhalt vorgenommen. Als Pyknometerflüssigkeit diente Testbenzin mit einem Siedebereich von 160 - 200° C. Um Gase, insbesondere aus pulverförmigen Proben, vollständig zu entfernen, wurde das Pyknometer im Vakuum gefüllt.
Die pyknometrische Dichte ergab sich nach:

$$d_{pyk} = \frac{(G_3-G_1)\cdot(d_{fl}-d_L)}{\frac{(G_2-G_4)}{1-d_L/d_{fl}} + (G_3-G_1)} + d_L$$

d_{fl} : Dichte der Pyknometerflüssigkeit

d_L : Dichte der Luft

G_1 : Pyknometergewicht leer

G_2 : Gewicht des Pyknometers mit Flüssigkeit

G_3 : Gewicht des Pyknometers mit Substanz

G_4 : Gewicht des Pyknometers mit Substanz und Pyknometerflüssigkeit

Tab. 11: Meßwerte der pyknometrischen Dichtebestimmung

	braunes OsO_2	PtO_2	$Li_xPt_3O_4$	$PtBr_3$
d_{fl} [gcm^{-3}]	0,76705	0,76879	0,76879	0,77240
G_1 [g]	24,13707	23,33663	23,33660	24,13532
G_2 [g]	26,76532	26,07615	26,12085	26,80601
G_3 [g]	24,21646	23,46848	23,42663	24,15973
G_4 [g]	26,84020	26,23665	26,40555	26,82761
d_{pyk} [gcm^{-3}]	11,38	8,76	12,29	6,73

Diese pyknometrisch bestimmte Dichte wird mit der berechneten Röntgendichte verglichen:

$$d_{rö} = \frac{MG \cdot Z}{N_L \cdot V_{EZ}}$$

$d_{rö}$: Röntgendichte

MG : Molekulargewicht

Z : Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

N_L : Avogadro'sche Zahl

V_{EZ} : Volumen der Elementarzelle

In der nachstehenden Tabelle sind die Röntgendichten der untersuchten Verbindungen wiedergegeben.

Tab. 12: Röntgendichten der untersuchten Verbindungen

	MG[g]	Z	V_{EZ}[Å^3]	$d_{rö}$[gcm^{-3}]
OsO_2(schwarz)	222,2	2	65,19	11,31
OsO_2(braun)	222,2	2	64,56	11,42
IrO_2	224,2	2	63,98	11,65
PtO_2	227,1	1	35,24	10,70
$Li_{0,57}Pt_3O_4$	653,2	2	177,31	12,23
$PtBr_3$	434,8	36	3901,41	6,67
$PtBr_4$	514,8	8	1100,24	6,22

3. Magnetische Messungen

3.1 Ausführung der Messungen

Die magnetischen Messungen wurden nach der Zylindermethode von Gouy durchgeführt. Die Feldstärken des

Magneten BE-10 C 8 der Fa. Brucker-Physik (Karlsruhe) betrugen bis zu 12000 Gauß.

Die pulverförmigen Proben wurden unter Vakuum in Röhrchen von 3 mm Durchmesser aus einem diamagnetischen Spezialglas eingeschmolzen. Die Füllhöhe betrug dabei mindestens 9 cm, die Substanz erstreckte sich damit vom Ort maximaler Feldstärke bis zur ungefähren Feldstärke H = 0. Der Eigenmagnetismus des Glases, an einem Vergleichsröhrchen ermittelt, wurde bei der Auswertung der Meßergebnisse berücksichtigt. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der magnetischen Momente von der Temperatur dienten drei Fixpunkte:

a) 293° K (Raumtemperatur)

b) 195° K Gemisch Methanol-Trockeneis

c) 90° K flüssiger Sauerstoff

$$\chi_{mol} = \frac{2g \cdot l \cdot \Delta m}{m \cdot H^2_{max}} \cdot MG \cdot 10^{-6}$$

l : Substanzhöhe in cm

m : Substanzmenge in g

g : Erdbeschleunigung

MG : Molekulargewicht

Δm : scheinbare Gewichtsänderung der Probe im Magnetfeld.

Die Feldstärke H_{max} des Magneten konnte durch Veränderung der Stromstärke bei vorgegebener Spannung variiert werden. Für 10 feste Einstellungen wurden die maximalen Feldstärken durch Messungen an Eichsubstanzen mit bekannter Suszeptibilität (KJ, Mohr'sches Salz, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) ermittelt. Der diamagnetische Anteil der molaren Suszeptibilitäten wurde mit Hilfe der Inkrementmethode berücksichtigt. Aus dieser korrigierten Suszeptibilität errechneten sich die Bohr'schen Magnetonen nach

$$\mu = 2{,}84 \cdot \sqrt{\chi_{mol}^{korr} \cdot T} \quad \text{B.M.}$$

μ : magnetisches Moment in Bohr'schen Magnetonen

T : absolute Temperatur

χ^- : diamagnetische Suszeptibilität aus den Inkrementen

χ_{mol}^{korr} : die nach $\chi_{mol}^{korr} = \chi_{mol} + \chi^-$ korrigierte Molsuszeptibilität

3.2 $Li_{0,57}Pt_3O_4$

$Li_{0,57}Pt_3O_4$ zeigte ein temperaturabhängiges paramagnetisches Moment, das von einem geringen Ferromagnetismus überlagert wurde. Die Korrektur dieses ferromagnetischen Anteils gelang nach einer von KLEMM [32)]

angegebenen Methode. Die Suszeptibilität wurde als Funktion von 1/H aufgetragen und die sich daraus ergebende Gerade auf die Feldstärke unendlich extrapoliert. Nach der diamagnetischen Korrektur [33] ($\chi^{-}_{Pt_3O_4} = -154 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$) ergab sich das mit steigender Temperatur zunehmende magnetische Moment.

Tab. 13: Ergebnisse der magnetischen Messungen am $Li_{0,57}Pt_3O_4$

T = 90° K l = 9,85 cm m = 1,3378 g MG = 653,22

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	2,703	0,0530	0,782
2)	3,443	0,0490	0,701
3)	4,048	0,0467	0,667
4)	4,557	0,0470	0,672
5)	5,003	0,0468	0,667
6)	5,381	0,0465	0,666

$\chi_g(H = \infty) = 0,665 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi^{korr}_{mol} = 591 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ (0,66 B.M.)

Fortsetzung Tab. 13:

T = 195° K l = 9,4 cm m = 1,0023 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	3,738	0,0687	1,265
2)	4,573	0,0558	1,027
3)	5,261	0,0513	0,944
4)	5,820	0,0483	0,889
5)	6,252	0,0455	0,837
6)	6,661	0,0442	0,814

$\chi_g(H = \infty) = 0{,}230 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 305 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ (0,69 B.M.)

T = 293° K l = 9,75 cm m = 1,3378 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	1,851	0,0347	0,502
2)	2,275	0,0312	0,451
3)	2,633	0,0292	0,422
4)	2,919	0,0284	0,411
5)	3,171	0,0267	0,386
6)	3,375	0,0260	0,376

$\chi_g(H = \infty) = 0{,}125 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 236 \cdot 10^{-6} cm^3 mol^{-1}$ (0,75 B.M.)

3.3 α-PtO_2

α-PtO_2 zeigte anhand der nachstehend aufgeführten Meßwerte einen Diamagnetismus von $-72 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$, der vergleichbar ist mit den aus den Inkrementen berechneten von $\chi = -52 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$.

Tab. 14: Meßwerte von PtO_2

T = 297° K l = 12,1 cm m = 0,234 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	-0,160	-0,00299	-0,305
2)	-0,230	-0,00316	-0,321
3)	-0,283	-0,00314	-0,319
4)	-0,334	-0,00316	-0,321
5)	-0,375	-0,00316	-0,321
6)	-0,417	-0,00320	-0,325

$\chi_g = -0,321 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_m = -72 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$

3.4 OsO_2

Zur diamagnetischen Korrektur der Suszeptibilität des OsO_2 wurden die Inkremente $Os^{4+} = -28 \cdot 10^{-6} cm^3$ Grammatom und $O^{2-} = -12 \cdot 10^{-6} cm^3$/Grammatom herangezogen.

Tab. 15: Magnetische Messungen am schwarzen OsO_2

T = 291°K l = 12,6 cm m = 0,79875 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	1,712	0,0321	1,005
2)	2,207	0,0303	0,950
3)	2,647	0,0293	0,918
4)	3,010	0,0285	0,894
5)	3,331	0,0281	0,880
6)	3,612	0,0279	0,875

$\chi_g = 0{,}917 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 255{,}8 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ (0,775 B.M.)

T = 195° K l = 12,6 cm m = 0,79875 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	1,887	0,0361	1,129
2)	2,426	0,0339	1,026
3)	2,905	0,0329	1,030
4)	3,306	0,0328	1,027
5)	3,666	0,0325	1,016
6)	3,987	0,0326	1,019

$\chi_g = 1{,}047 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 284{,}6 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ (0,670 B.M.)

Fortsetzung Tab. 15:

T = 90° K l = 12,6 cm m = 0,79875 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	2,254	0,0437	1,361
2)	3,027	0,0430	1,345
3)	3,581	0,0433	1,354
4)	4,154	0,0430	1,345
5)	4,646	0,0430	1,357
6)	5,089	0,0442	1,382

$\chi_g = 1{,}358 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 354{,}6 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ (0,693 B.M.)

Tab. 16: Magnetische Messungen am braunen OsO_2

T = 291° K l = 8,0 cm m = 1,4794 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	3,387	0,0635	0,673
2)	4,608	0,0633	0,670
3)	5,729	0,0636	0,674
4)	6,701	0,0636	0,674
5)	7,567	0,0638	0,676
6)	8,354	0,0634	0,681

$\chi_g = 0{,}674 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 204{,}2 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ (0,693 B.M.)

Fortsetzung Tab. 16:

T = 195° K l = 8,0 cm m = 1,4794 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	3,531	0,0675	0,715
2)	4,906	0,0686	0,727
3)	6,199	0,0703	0,745
4)	7,282	0,0722	0,763
5)	8,307	0,0734	0,780
6)	9,042	0,0737	0,781

$\chi_g = 0{,}754 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 219{,}6 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ (0,587 B.M.)

T = 90° K l = 8,0 cm m = 1,4794 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	1,109	0,118	1,245
2)	2,275	0,111	1,175
3)	3,720	0,107	1,133
4)	5,383	0,104	1,101

$\chi_g = 1{,}165 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 310{,}8 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$ (0,474 B.M.)

Bei beiden Formen des OsO_2 trat nur ein schwacher Paramagnetismus auf, der mit steigender Temperatur zunahm. Die Ergebnisse sind im theoretischen Teil diskutiert.

3.5 $PtBr_3$

Für magnetische Messungen bei den Platinbromiden stand nur beim $PtBr_3$ annähernd genügend Substanz zur Verfügung. Die Füllhöhe im Probenröhrchen betrug jedoch nur 5,7 cm und reichte damit nicht vom Ort maximaler Feldstärke bis zur Feldstärke 0. Die Messung hat daher nur orientierenden Wert, zeigte jedoch, daß der auftretende schwache Paramagnetismus über weite Bereiche unabhängig von der Temperatur ist, ein Effekt, der bei den Platin-Metall-Verbindungen häufig auftritt. Als diamagnetische Inkremente wurden $Br^- = -32 \cdot 10^{-6} cm^3$/Grammatom und $Pt^{3+} = -33 \cdot 10^{-6} cm^3$/Grammatom verwendet.

Tab. 17: Ergebnisse der magnetischen Messungen am $PtBr_3$

$T = 295^o$ K l = 5,7 cm m = 0,4772 g

	Δm	$\Delta m/H^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
1)	1,101	0,0154	0,361
2)	1,343	0,0149	0,341
3)	1,540	0,0148	0,347
4)	1,716	0,0144	0,338
5)	1,868	0,0142	0,333

$\chi_g = 0,345 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\chi_{mol}^{korr} = 150 \cdot 10^{-6} cm^3 Mol^{-1}$

4. Neutronenbeugungsuntersuchungen

Die Messungen mit Neutronenstrahlen wurden am Kernforschungsreaktor FR 2 in Karlsruhe durchgeführt. Der Wellenlängenbereich thermischer Neutronen wird nach $\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$ berechnet. Bei der Reaktortemperatur von 120° C ergab sich durch Beugung an der (111)-Ebene eines Bleimonochromators ein Neutronenstrahl mit der einheitlichen Wellenlänge von 1,193 Å. Die Zählrate der abgebeugten Strahlung wurde mit Hilfe von Bortrifluoridzählrohren bestimmt und automatisch ausgedruckt, wenn der Monitor am Austrittsspalt des Reaktors einen vorgewählten Neutronenfluß registriert hatte.
Der Winkelbereich von 2ϑ zwischen 10 und 70° wurde mit vier Zählrohren, die jeweils um 15° versetzt waren, abgefahren. Die Proben befanden sich dabei in zylindrischen Halterungen aus 0,01 mm dicker Aluminiumfolie, die praktisch keine Eigenabsorption aufwies. Die Beugungsdiagramme sind im theoretischen Teil der Arbeit wiedergegeben.

Die Intensitäten der Reflexe ergaben sich durch Übertragung der Zählraten als Funktion von 2ϑ auf Millimeterpapier und Auszählen der Kästchen. Die Angleichung der gefundenen an die berechneten Intensitäten wurde auf die übliche Weise mit einem Faktor $\alpha = \frac{\Sigma|F_c|}{\Sigma F_o}$

vorgenommen. In der Tabelle 18 sind die berechneten und gefundenen Intensitäten des $Li_xPt_3O_4$ wiedergegeben.

Tab. 18: Bei den Neutronenbeugungsuntersuchungen gefundene und berechnete Intensitäten des $Li_xPt_3O_4$

Nr.	2ϑ	hkl	$I_{ber.}$	$I_{gef.}$
1	15,0	-	-	250
2	17,1	110	2692	2430
3	24,4	200	1347	1280
4	27,5	210	7954	8490
5	30,1	211	1513	2670
6	34,9	220	1209	935
7	39,3	310	1125	1780
8	43,2	222	8651	7800
9	45,1	320	4580	7100
10	46,6	321		
11	50,5	400	4826	3120
12	53,4	411/330	989	1085
13	56,6	420	1196	200
14	58,4	421	4208	4440
15	59,6	332	459	200
16	62,6	422	898	200
17	65,5	510/431	1452	1990

5. Röntgenographischer Teil

5.1 Pulveraufnahmen

Die Pulveraufnahmen wurden mit CuK_{α}-Strahlung (35 kV, 20 mA, Ni-Filter) am Kristalloflex 4 der Fa. Siemens mit einer Wellenlänge von 1,5418 Å aufgenommen.
Bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen betrug der Durchmesser der Zylinder-Kamera 57,3 mm. Der beidseitig beschichtete DONEO-Röntgenfilm der Fa. Adox wurde asymmetrisch nach Straumanis eingelegt.
Die feinpulverisierten Proben waren in Markröhrchen aus Lindemannglas von 0,3 mm Durchmesser eingeschmolzen.
Bei den Aufnahmen mit der Guinier de Wolff II-Kamera der Fa. Nonius, Delft, waren die Präparate in dünnen Schichten auf Tesafilmfolien aufgebracht.
Zur Auswertung der Pulverdiagramme wurde der Schwärzungsgrad der einzelnen Reflexe photometrisch bestimmt. Die verwendeten Indizierungsformeln für das hexagonale, tetragonale und rhombische System wurden der Literatur [18] entnommen. In den folgenden Tabellen sind die berechneten und gefundenen d_{hkl}-Werte der untersuchten Verbindungen einander gegenübergestellt.

Tab. 19: Braunes OsO_2

Nr.	ϑ	hkl	I_o	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1	13,97	110	88	3,190	3,181
2	17,24	011	99	2,599	2,598
3	20,02	200/111	50	2,250	2,250
4	22,55	210	4	2,009	2,012
5	26,94	211	100	1,700	1,701
6	28,98	220/002	48	1,590	1,591
7	32,75	310/112	70	1,424	1,423
8	34,60	301	44	1,356	1,357
9	36,38	202	25	1,299	1,291
10	41,22	321	32	1,169	1,162

Tab. 20: Schwarzes OsO_2

Nr.	ϑ	hkl	I_o	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1	13,82	110	82	3,225	3,210
2	17,24	011	100	2,597	2,593
3	19,81	200	37	2,273	2,267
4	19,98	111	19	2,254	2,252
5	22,33	210	6	2,025	2,029
6	26,86	211	83	1,705	1,708
7	28,71	220	31	1,603	1,604
8	29,17	002	16	1,580	1,581
9	32,46	310	30	1,435	1,434
10	32,94	112	28	1,416	1,417
11	34,43	301	19	1,362	1,364
12	36,46	202	14	1,296	1,296
13	41,18	321	15	1,170	1,168

Tab. 21: α-PtO_2

Nr.	ϑ	hkl	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1	10,5	001	4,227	4,185
2	16,6	100	2,696	2,701
3	19,9	101	2,263	2,269
4	27,9	102	1,643	1,654
5	29,7	110	1,555	1,559
6	31,8	111	1,463	1,461
7	34,8	200	1,350	1,351
8	36,9	201	1,283	1,285
9	38,0	112	1,251	1,250
10	42,9	202	1,132	1,135
11	49,0	210	1,021	1,021
12	50,9	211	0,993	0,992
13	57,2	212	0,916	0,918
14	58,7	300	0,901	0,900
15	61,0	301	0,881	0,880
16	68,9	204/302	0,826	0,827

Tab. 22: IrO_2

Nr.	ϑ	hkl	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1	13,99	110	3,182	3,179
2	17,38	011	2,578	2,580
3	20,04	020	2,248	2,248
4	20,14	111	2,235	2,238
5	22,54	120	2,008	2,010
6	27,01	121	1,696	1,695
7	28,98	220	1,589	1,589
8	29,20	002	1,579	1,576
9	32,80	130	1,422	1,421
10	33,07	112	1,412	1,412
11	34,68	031	1,354	1,353
12	36,65	022	1,290	1,290

Tab. 23: $PtBr_3$

Nr.	ϑ	hkl	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1	3,920	110	11,165	11,159
2	5,398	101	8,185	8,184
3	6,700	021	6,602	6,600
4	6,860	030	6,448	6,443
5	7,765	211	5,687	5,681
6	7,915	220	5,580	5,579
7	9,615	131	4,612	4,610
8	10,080	012	4,400	4,399
9	10,410	401	4,263	4,261
10	10,525	140	4,217	4,218
11	10,860	202	4,088	4,092
12	11,135	321	3,989	3,981
13	11,560	122	3,8438	3,8420
14	11,953	330	3,7247	3,7198
15	12,880	312	3,4555	3,4543
16	13,140	241	3,3883	3,3864
17	13,490	042	3,3019	3,2998
18	13,760	511	3,2387	3,2405
19	13,830	600	3,2223	3,2214
20	14,080	232	3,1661	3,1644
21	14,425	250	3,0921	3,0950
22	14,850	003	3,0054	3,0114
23	14,890	431	2,9975	2,9976
24	15,225	502	2,9331	2,9370
25	15,382	113	2,9038	2,9074
26	15,750	422	2,8376	2,8403
27	15,970	161	2,7995	2,8022
28	16,035	440	2,7885	2,7898
29	16,270	152	2,7493	2,7525
30	16,420	033	2,7249	2,7281
31	16,900	223	2,6496	2,6501

Fortsetzung Tab. 23:

Nr.	ϑ	hkl	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
32	16,965	351/071	2,6398	2,6406
33	17,260	342	2,5960	2,5990
34	17,470	621	2,5658	2,5697
35	17,530	170	2,5573	2,5601
36	18,197	612	2,4665	2,4685
37	18,335	143	2,4496	2,4509
38	18,460	360	2,4326	2,4352
39	18,845	451	2,3846	2,3868
40	19,100	072/352	2,3539	2,3559
41	19,520	262	2,3052	2,3051
42	20,090	104	2,2424	2,2433
43	20,200	550	2,2307	2,2319
44	20,540	063	2,1953	2,1999
	20,540	024	2,1953	2,1993
	20,540	181	2,1953	2,1945
45	20,800	452	2,1691	2,1704
46	20,970	253	2,1523	2,1584
	20,970	214	2,1523	2,1578
	20,970	461	2,1523	2,1532
	20,970	090	2,1523	2,1479
47	21,220	802	2,1281	2,1305
48	21,380	731	2,1128	2,1142
49	21,440	280	2,1073	2,1089
50	21,740	134	2,0799	2,0814
51	22,150	443	2,0429	2,0466
	22,150	404	2,0429	2,0461
52	22,440	182	2,0179	2,0227
53	22,580	324	2,0059	2,0126
	22,580	470	2,0059	2,0043
54	22,815	642	1,9865	1,9903

Tab. 24: $PtBr_4$

Nr.	ϑ	hkl	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1	6,10	020	7,2484	7,2514
2	7,45	200	5,9407	5,9824
3	7,96	210	5,5567	5,5385
4	8,44	111	5,2408	5,2223
5	9,29	021	4,7713	4,7612
6	9,65	220	4,5982	4,6147
7	10,03	121	4,4307	4,4227
8	12,18	131	3,6508	3,6552
9	12,34	040	3,5988	3,5752
10	14,39	240	3,0999	3,0974
11	14,91	112	2,9935	2,9993
	14,91	400	2,9935	2,9944
12	15,21	410	2,9357	2,9319
13	16,01	202	2,7942	2,7942
14	16,10	241	2,7775	2,7828
	16,10	420	2,7775	2,7669
	16,10	331	2,7775	2,7663
15	17,61	430	2,5460	2,5446
16	18,17	341	2,4701	2,4698
17	18,36	312	2,4454	2,4436
18	19,01	431	2,3648	2,3611
19	19,47	440	2,3108	2,3075
20	20,87	441	2,1624	2,1680
21	23,85	133	1,9049	1,9064
	23,85	541	1,9049	1,9050
22	24,10	611	1,8863	1,8881

Tab. 25: $PtBr_x$

Nr.	ϑ	hkl	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
1	7,40	111	5,9804	5,917
2	8,53	200	5,191	5,169
3	12,15	220	3,658	3,652
4	14,28	311	3,123	3,113
5	14,95	222	2,986	2,981
6	19,48	420	2,309	2,308
7	26,03	600/442	1,717	1,721
8	32,18	551/711	1,446	1,446
9	32,55	640	1,432	1,432

5.2 Einkristallaufnahmen

Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen wurden mit einer Kamera der Fa. Stoe (Darmstadt) mit einem Radius von 28,649 mm hergestellt. Die verwendete Kupferstrahlung hatte eine Wellenlänge von 1,5418 Å.

Für Präzessionsaufnahmen stand eine integrierende Buerger-Kamera der Fa. Nonius, Delft, zur Verfügung.

Aus den Drehkristallaufnahmen wurde die Translationsperiode in Richtung der Drehachse nach folgender Gleichung ermittelt:

$$tg\mu = \frac{2e_n}{2R} \qquad \sin\mu = \frac{n\lambda}{t_D}$$

n : Nummer der Schichtlinie

λ : Wellenlänge

2e : Schichtlinienabstand

μ : Schichtlinienwinkel

t_D : Translationsperiode in Richtung der Drehachse

R : Kameraradius in mm

Eine Auswertung der Weißenbergaufnahmen nach der equi-inclination-Technik wurde nach der graphischen Methode von BUERGER [16] durchgeführt. Die danach erstellten reziproken Gitter ermöglichten die Entnahme von zwei reziproken Gitterkonstanten, mit deren Hilfe die Indizierung der Pulveraufnahmen möglich war.

Die Intensitäten der Einkristallaufnahmen wurden durch Schätzungen aus unterschiedlich lang belichteten Filmen ermittelt. Die daraus nach den üblichen Methoden [43] zugänglichen Strukturfaktoren (F_o) sind auf den folgenden Seiten den berechneten F_c-Werten gegenübergestellt.

$PtBr_3$

H	K	L	F_o	F_c
14	14	0	48	-55
11	14	0	82	-66
9	9	0	32	42
8	11	0	110	-94
7	13	0	91	-91
6	15	0	22	-25
5	11	0	111	-114
4	7	0	92	90
3	3	0	93	-89
3	18	0	0	-9
2	11	0	71	62
1	1	0	46	48
1	16	0	64	-52
0	9	0	0	6
-1	5	0	151	-159
-1	20	0	88	89
-2	16	0	62	-52
-3	12	0	92	-84
-4	11	0	77	-60
-5	13	0	78	-69
-6	15	0	32	-24
-7	17	0	98	-92
-8	22	0	22	31
-10	23	0	64	63
13	15	1	44	-47
10	15	1	0	-11
8	10	1	95	-88
7	12	1	20	-18
6	14	1	28	-27
5	13	1	17	-7
4	12	1	14	-7
3	8	1	48	47
3	23	1	40	-48
2	16	1	62	-55
1	9	1	24	-25
1	24	1	20	26
0	14	1	36	31
-1	4	1	30	31
-1	19	1	0	15
-2	9	1	22	23
-2	24	1	66	-57
-3	14	1	107	-100
-4	7	1	17	15
-4	22	1	14	9
-5	12	1	17	-19
-6	5	1	46	-42
-6	20	1	0	8
-7	10	1	28	27
-7	25	1	28	-32
-8	18	1	0	8
-9	8	1	39	34
-9	23	1	51	50
-10	16	1	14	-11
-11	6	1	10	-1
-11	21	1	75	75
-12	14	1	30	25
-13	7	1	32	-34
-13	22	1	74	-71
-14	15	1	96	-94
-15	8	1	54	52

H	K	L	F_o	F_c
13	13	0	26	-27
11	17	0	61	-73
9	12	0	179	186
8	14	0	37	-35
7	16	0	104	-97
6	18	0	46	-44
5	14	0	26	-29
4	10	0	180	188
3	6	0	91	-88
3	21	0	57	49
2	14	0	52	-46
1	4	0	78	-79
1	19	0	0	-13
0	12	0	69	62
-1	8	0	114	-108
-1	23	0	214	237
-2	19	0	91	-76
-3	15	0	57	-51
-4	14	0	118	-115
-5	16	0	59	-53
-6	18	0	26	0
-7	20	0	0	-4
-8	25	0	17	-24
-10	26	0	72	-60
12	14	1	14	12
10	18	1	20	24
8	13	1	83	-75
7	15	1	0	-9
6	17	1	0	11
5	16	1	52	-49
4	15	1	42	-39
3	11	1	69	52
2	4	1	55	-50
2	19	1	40	-39
1	12	1	94	85
0	2	1	85	97
0	17	1	28	25
-1	7	1	54	51
-1	22	1	33	27
-2	12	1	57	50
-3	2	1	66	58
-3	17	1	24	-21
-4	10	1	39	35
-4	25	1	17	-17
-5	15	1	35	-31
-6	8	1	36	32
-6	23	1	0	-8
-7	13	1	33	-34
-8	6	1	47	-40
-8	21	1	28	17
-9	11	1	10	6
-9	26	1	10	-13
-10	19	1	0	16
-11	9	1	30	30
-11	24	1	33	37
-12	17	1	37	-40
-13	10	1	20	19
-13	25	1	70	-56
-14	18	1	14	9
-15	11	1	24	21

H	K	L	F_o	F_c
12	12	0	288	282
10	10	0	0	-7
9	15	0	24	-25
8	17	0	71	-69
6	6	0	141	-136
6	21	0	60	-71
5	17	0	22	25
4	13	0	70	-61
3	9	0	28	25
2	2	0	75	-73
2	17	0	0	-7
1	7	0	69	66
1	22	0	60	47
0	15	0	108	-96
-1	11	0	49	26
-2	7	0	71	-63
-2	22	0	85	-71
-3	18	0	70	-56
-4	17	0	99	-94
-5	19	0	83	-67
-6	21	0	97	88
-7	23	0	17	-22
-9	21	0	452	478
-11	25	0	0	0
11	13	1	17	19
9	11	1	20	22
8	16	1	32	-36
7	18	1	58	53
6	20	1	54	-50
5	19	1	0	-6
4	18	1	20	18
3	14	1	33	-35
2	7	1	22	22
2	22	1	61	56
1	15	1	0	-1
0	5	1	0	11
0	20	1	55	56
-1	10	1	87	87
-1	25	1	14	18
-2	15	1	39	35
-3	5	1	67	67
-3	20	1	32	33
-4	13	1	20	-16
-5	3	1	41	-36
-5	18	1	24	23
-6	11	1	111	-119
-6	26	1	22	-27
-7	16	1	39	-36
-8	9	1	64	59
-8	24	1	67	-57
-9	14	1	81	-81
-10	7	1	106	-107
-10	22	1	54	55
-11	12	1	84	82
-11	27	1	30	-33
-12	20	1	0	3
-13	13	1	63	60
-13	28	1	10	-14
-14	21	1	32	34
-15	14	1	0	0

H	K	L	F_o	F_c
12	15	0	32	-33
10	13	0	47	-45
9	18	0	63	-53
7	7	0	82	-75
6	9	0	54	-43
5	5	0	71	-60
5	20	0	129	129
4	16	0	88	-80
3	12	0	20	-22
2	5	0	123	-129
2	20	0	382	396
1	10	0	748	771
0	3	0	223	232
0	18	0	97	-91
-1	14	0	42	-34
-2	10	0	156	166
-2	25	0	24	-25
-3	21	0	26	-31
-4	20	0	20	-21
-5	22	0	111	-102
-6	24	0	55	-53
-7	26	0	57	-49
-9	24	0	201	207
-11	28	0	41	-41
11	16	1	26	25
9	14	1	17	20
8	19	1	17	21
6	8	1	80	75
5	7	1	20	21
4	6	1	92	-95
4	21	1	53	42
3	17	1	0	-1
2	10	1	72	61
1	3	1	137	-143
1	18	1	20	18
0	8	1	24	27
0	23	1	45	42
-1	13	1	46	40
-2	3	1	36	33
-2	18	1	73	66
-3	8	1	59	58
-3	23	1	0	1
-4	16	1	0	2
-5	6	1	24	22
-5	21	1	78	-70
-6	14	1	33	21
-7	4	1	85	78
-7	19	1	28	27
-8	12	1	36	29
-8	27	1	30	-32
-9	17	1	66	-61
-10	10	1	0	-9
-10	25	1	28	26
-11	15	1	24	26
-12	8	1	35	34
-12	23	1	37	41
-13	16	1	51	52
-14	9	1	20	17
-14	24	1	14	10
-15	17	1	14	12

H	K	L	F_o	F_c
11	11	0	32	31
10	16	0	0	-21
8	8	0	91	-81
7	10	0	53	-46
6	12	0	71	-57
5	8	0	60	-51
4	4	0	67	-55
4	19	0	0	3
3	15	0	81	-70
2	8	0	0	6
2	23	0	232	246
1	13	0	265	283
0	6	0	89	-78
0	21	0	0	2
-1	17	0	37	-39
-2	13	0	267	282
-3	9	0	126	-126
-3	24	0	77	-74
-4	23	0	33	-38
-5	25	0	0	-18
-6	27	0	60	-75
-8	19	0	36	-8
-9	27	0	32	-33
-12	27	0	0	-17
10	12	1	33	34
9	17	1	52	46
7	9	1	32	29
6	11	1	14	-9
5	10	1	105	-104
4	9	1	14	12
3	5	1	55	-50
3	20	1	47	44
2	13	1	97	-89
1	6	1	99	-112
1	21	1	24	22
0	11	1	45	43
-1	1	1	42	44
-1	16	1	24	-24
-2	6	1	0	-6
-2	21	1	81	-67
-3	11	1	120	-125
-4	4	1	143	-149
-4	19	1	81	67
-5	9	1	80	80
-5	24	1	36	-33
-6	17	1	91	-79
-7	7	1	128	-129
-7	22	1	39	31
-8	15	1	50	-45
-9	5	1	55	-47
-9	20	1	40	-38
-10	13	1	67	58
-10	28	1	10	9
-11	18	1	20	22
-12	11	1	97	98
-12	26	1	26	28
-13	19	1	42	51
-14	12	1	103	-102
-14	27	1	0	-2
-15	20	1	58	59

H	K	L	F_o	F_c
-15	23	1	0	5
-16	19	1	35	35
-17	12	1	81	-79
-17	27	1	10	-21
-18	23	1	14	11
-19	19	1	0	8
-20	15	1	40	-46
-21	11	1	0	-2
-21	26	1	10	18
-22	25	1	17	19
-23	24	1	45	42
-25	13	1	64	-56
-26	18	1	10	13
-28	16	1	33	-38
11	12	2	167	-152
9	10	2	117	-100
8	15	2	0	9
7	17	2	54	-54
6	16	2	87	94
5	15	2	114	-114
4	14	2	158	-142
3	10	2	260	-246
2	3	2	247	-265
2	18	2	209	-193
1	11	2	50	-29
0	1	2	79	-95
0	16	2	69	58
-1	6	2	110	120
-1	21	2	88	-68
-2	14	2	57	53
-3	7	2	1734	1824
-3	22	2	135	-120
-4	12	2	241	-227
-5	5	2	178	-178
-5	20	2	527	543
-6	10	2	529	549
-6	25	2	128	-107
-7	18	2	99	-100
-8	11	2	279	-269
-8	26	2	135	-112
-9	19	2	230	-224
-10	12	2	59	-45
-11	8	2	93	89
-11	23	2	137	-124
-12	16	2	71	-63
-13	9	2	50	-45
-13	24	2	73	-60
-14	17	2	61	53
-15	13	2	216	-228
-15	28	2	260	277
-16	21	2	535	541
-17	17	2	170	-166
-18	13	2	62	-68
-19	12	2	203	-187
-19	27	2	116	-126
-20	23	2	0	-40
-21	22	2	89	-101
-22	21	2	97	-114
-23	20	2	57	-46
-24	22	2	186	194

H	K	L	F_o	F_c
-15	26	1	14	-14
-16	22	1	73	-68
-17	15	1	14	-6
-18	11	1	24	27
-18	26	1	30	-32
-19	22	1	14	-14
-20	18	1	60	-54
-21	14	1	20	23
-22	13	1	81	71
-23	12	1	77	72
-24	14	1	52	50
-25	16	1	60	-56
-26	21	1	37	38
-28	19	1	28	-49
11	15	2	45	54
9	13	2	40	-25
8	18	2	108	100
7	20	2	48	-54
6	19	2	391	387
5	18	2	169	-143
4	17	2	92	-75
3	13	2	209	-207
2	6	2	114	-116
2	21	2	0	-25
1	14	2	58	55
0	4	2	214	235
0	19	2	0	-24
-1	9	2	102	-96
-2	2	2	305	-323
-2	17	2	1032	1052
-3	10	2	461	485
-3	25	2	158	-149
-4	15	2	194	-195
-5	8	2	36	33
-5	23	2	85	-73
-6	13	2	162	-172
-7	6	2	239	-239
-7	21	2	202	-180
-8	14	2	164	-169
-9	7	2	141	-130
-9	22	2	0	-13
-10	15	2	0	10
-11	11	2	102	-92
-11	26	2	68	-58
-12	19	2	0	-5
-13	12	2	85	-87
-13	27	2	0	1
-14	20	2	148	160
-15	16	2	167	-178
-16	9	2	82	87
-16	24	2	94	-90
-17	20	2	61	-48
-18	16	2	0	-52
-19	15	2	97	-112
-20	11	2	44	-52
-20	26	2	51	-43
-21	25	2	140	-149
-22	24	2	129	-123
-23	23	2	0	-25
-25	15	2	0	-45

H	K	L	F_o	F_c
-16	10	1	53	51
-16	25	1	0	-32
-17	18	1	81	-79
-18	14	1	35	-39
-19	10	1	41	47
-19	25	1	41	-44
-20	21	1	17	-26
-21	17	1	20	-13
-22	16	1	14	14
-23	15	1	0	4
-24	17	1	48	51
-25	19	1	22	25
-27	14	1	10	-13
13	14	2	55	-57
10	11	2	155	-145
9	16	2	689	718
7	8	2	119	127
6	7	2	49	-43
5	6	2	156	160
4	5	2	183	-188
4	20	2	166	-164
3	16	2	54	-41
2	9	2	117	-98
1	2	2	153	-171
1	17	2	261	253
0	7	2	314	332
0	22	2	127	-106
-1	12	2	209	-193
-2	5	2	37	-37
-2	20	2	503	503
-3	13	2	130	-112
-4	3	2	160	-143
-4	18	2	0	-8
-5	11	2	70	-76
-5	26	2	129	-103
-6	16	2	181	-160
-7	9	2	135	-125
-7	24	2	163	-138
-8	17	2	77	-64
-9	10	2	95	-100
-9	25	2	52	-40
-10	18	2	114	126
-11	14	2	195	-199
-12	7	2	55	58
-12	22	2	56	-57
-13	15	2	187	183
-14	8	2	1287	1337
-14	23	2	182	-156
-15	19	2	48	54
-16	12	2	51	-54
-16	27	2	120	-122
-17	23	2	55	-55
-18	19	2	95	-92
-19	18	2	62	-65
-20	14	2	97	-95
-21	13	2	71	-76
-22	12	2	68	-62
-23	11	2	167	-152
-24	13	2	0	-33
-25	18	2	46	59

H	K	L	F_o	F_c
-16	13	1	17	-19
-16	28	1	52	-57
-17	21	1	20	23
-18	17	1	20	-24
-19	13	1	0	3
-19	28	1	30	-35
-20	24	1	26	26
-21	20	1	17	18
-22	19	1	10	18
-23	18	1	37	-41
-24	20	1	20	16
-25	22	1	26	26
-27	17	1	0	4
12	13	2	103	97
10	14	2	50	-56
8	9	2	565	579
7	11	2	188	-168
6	10	2	118	-112
5	9	2	421	430
4	8	2	186	-190
3	4	2	173	-175
3	19	2	84	-76
2	12	2	104	-95
1	5	2	123	-121
1	20	2	69	-63
0	10	2	103	-111
-1	0	2	69	-95
-1	15	2	72	-62
-2	8	2	33	31
-2	23	2	82	-77
-3	16	2	0	33
-4	6	2	110	117
-4	21	2	0	-28
-5	14	2	124	-121
-6	4	2	194	-188
-6	19	2	128	-123
-7	12	2	111	-108
-8	5	2	114	-105
-8	20	2	62	-63
-9	13	2	155	-130
-10	6	2	169	-175
-10	21	2	96	-107
-11	17	2	0	42
-12	10	2	153	-147
-12	25	2	0	38
-13	18	2	1041	1057
-14	11	2	221	241
-14	26	2	167	-163
-15	22	2	0	-14
-16	15	2	142	-131
-17	11	2	431	443
-17	26	2	67	-73
-18	22	2	153	-137
-19	21	2	0	-22
-20	17	2	143	-143
-21	16	2	0	9
-22	15	2	174	-164
-23	14	2	158	-164
-24	16	2	230	244
-25	21	2	93	97

H	K	L	F_o	F_c
-16	16	1	20	-19
-17	9	1	35	32
-17	24	1	20	-22
-18	20	1	24	27
-19	16	1	37	-34
-20	12	1	32	-29
-20	27	1	10	-15
-21	23	1	63	66
-22	22	1	65	67
-23	21	1	0	1
-24	23	1	52	-47
-26	15	1	10	14
-27	20	1	28	34
12	16	2	264	292
10	17	2	69	76
8	12	2	88	-96
7	14	2	180	-160
6	13	2	54	-65
5	12	2	153	-129
4	11	2	92	-85
3	7	2	144	-139
3	22	2	36	-29
2	15	2	107	-94
1	8	2	292	-295
1	23	2	165	-160
0	13	2	209	-186
-1	3	2	179	-199
-1	18	2	76	58
-2	11	2	126	-128
-3	4	2	292	305
-3	19	2	171	159
-4	9	2	186	181
-4	24	2	85	-84
-5	17	2	263	281
-6	7	2	452	464
-6	22	2	58	-57
-7	15	2	110	-98
-8	8	2	156	-152
-8	23	2	69	-71
-9	16	2	137	-131
-10	9	2	270	-254
-10	24	2	184	-167
-11	20	2	70	-78
-12	13	2	203	-203
-12	28	2	590	604
-13	21	2	337	358
-14	14	2	97	-77
-15	10	2	122	129
-15	25	2	126	-101
-16	18	2	445	468
-17	14	2	154	-151
-18	10	2	0	-28
-18	25	2	95	-101
-19	24	2	84	-82
-20	20	2	170	-170
-21	19	2	0	5
-22	18	2	0	17
-23	17	2	81	-66
-24	19	2	701	724
-26	14	2	200	-187

H	K	L	F_o	F_c
-26	17	2	129	-118
13	13	3	0	18
10	10	3	55	-54
9	15	3	79	-66
8	17	3	37	34
7	19	3	91	97
6	18	3	87	77
5	17	3	155	-149
4	13	3	85	-75
3	9	3	54	-43
2	2	3	28	-33
2	17	3	178	-183
1	10	3	77	53
0	0	3	157	188
0	15	3	90	72
-1	8	3	144	156
-1	23	3	91	-83
-2	16	3	82	-73
-3	9	3	202	220
-4	5	3	63	61
-4	20	3	111	101
-5	13	3	70	-72
-6	6	3	54	50
-6	21	3	166	-148
-7	14	3	0	-15
-8	7	3	0	3
-8	22	3	40	-49
-9	15	3	68	51
-10	11	3	63	55
-11	7	3	50	47
-11	22	3	75	-79
-12	21	3	122	-130
-13	17	3	60	-47
-14	16	3	60	44
-15	15	3	40	38
-16	14	3	90	-93
-17	10	3	162	170
-17	25	3	0	-20
-18	24	3	0	-25
-19	20	3	0	-10
-20	19	3	138	-152
-21	18	3	40	42
-22	20	3	30	26
-23	22	3	84	-84
-25	17	3	62	62
12	14	4	45	-36
9	14	4	65	-47
7	12	4	33	33
6	14	4	17	12
5	16	4	162	155
4	15	4	57	48
3	11	4	49	-46
2	7	4	30	-34
2	22	4	20	-22
1	15	4	57	-40
0	8	4	30	-31
0	23	4	10	-3
-1	13	4	32	-19
-2	6	4	14	-13
-2	21	4	0	-2

H	K	L	F_o	F_c
-26	20	2	59	72
12	12	3	104	-84
10	13	3	0	18
9	18	3	136	150
7	7	3	62	52
6	6	3	149	166
5	5	3	66	56
5	20	3	148	-133
4	16	3	0	22
3	12	3	54	-46
2	5	3	106	127
2	20	3	97	-77
1	13	3	153	-155
0	3	3	255	-279
0	18	3	141	125
-1	11	3	101	-97
-2	4	3	127	146
-2	19	3	176	172
-3	12	3	47	-43
-4	8	3	170	178
-4	23	3	71	-78
-5	16	3	0	25
-6	9	3	173	193
-6	24	3	59	-54
-7	17	3	30	37
-8	10	3	37	-21
-8	25	3	0	31
-9	18	3	177	-191
-10	14	3	187	-208
-11	10	3	94	-91
-12	9	3	88	74
-12	24	3	88	-87
-13	20	3	116	121
-14	19	3	173	189
-15	18	3	188	211
-16	17	3	0	17
-17	13	3	106	103
-18	12	3	172	-185
-18	27	3	73	79
-19	23	3	35	-33
-20	22	3	71	-67
-21	21	3	69	-63
-22	23	3	61	-63
-24	15	3	156	-139
-25	20	3	161	167
11	13	4	35	-24
8	10	4	45	34
7	15	4	0	0
6	17	4	44	-24
5	19	4	22	-23
4	18	4	37	-33
3	14	4	33	-25
2	10	4	30	-27
1	3	4	62	74
1	18	4	0	-16
0	11	4	42	-37
-1	1	4	30	-46
-1	16	4	24	-16
-2	9	4	41	-40
-2	24	4	36	48

H	K	L	F_o	F_c
-27	16	2	52	-56
12	15	3	22	-19
10	16	3	151	142
8	8	3	210	230
7	10	3	62	56
6	9	3	102	85
5	8	3	136	132
4	4	3	70	80
4	19	3	0	-4
3	15	3	126	115
2	8	3	62	-65
1	1	3	103	-115
1	16	3	0	-5
0	6	3	45	39
0	21	3	71	-67
-1	14	3	62	54
-2	7	3	111	124
-2	22	3	44	-39
-3	15	3	33	33
-4	11	3	73	61
-5	4	3	73	74
-5	19	3	130	135
-6	12	3	93	82
-7	5	3	39	34
-7	20	3	35	11
-8	13	3	32	-23
-9	6	3	95	99
-9	21	3	62	-50
-10	17	3	52	29
-11	13	3	78	-69
-12	12	3	103	-89
-13	8	3	0	-21
-13	23	3	44	-55
-14	22	3	61	50
-15	21	3	77	65
-16	20	3	146	155
-17	16	3	48	44
-18	15	3	44	44
-19	11	3	33	17
-19	26	3	45	54
-20	25	3	123	-133
-21	24	3	39	-43
-23	13	3	71	-56
-24	18	3	22	-20
-26	16	3	39	34
10	12	4	22	-11
8	13	4	98	89
7	18	4	37	-31
5	7	4	48	-43
4	6	4	119	145
4	21	4	28	-38
3	17	4	32	-20
2	13	4	50	45
1	6	4	104	121
1	21	4	37	-36
0	14	4	39	-35
-1	4	4	48	-51
-1	19	4	0	-19
-2	12	4	30	-26
-3	2	4	35	-40

H	K	L	F_o	F_c
-27	19	2	472	492
11	11	3	86	-80
9	9	3	191	-177
8	11	3	0	-3
7	13	3	68	52
6	12	3	42	-36
5	11	3	54	47
4	7	3	248	-261
3	3	3	44	-35
3	18	3	0	2
2	11	3	95	-77
1	4	3	50	49
1	19	3	0	-1
0	9	3	59	-48
-1	2	3	63	-88
-1	17	3	139	119
-2	10	3	205	-228
-3	3	3	256	-278
-3	18	3	133	124
-4	14	3	45	44
-5	7	3	242	259
-5	22	3	62	47
-6	15	3	110	113
-7	8	3	269	-281
-7	23	3	0	-38
-8	16	3	121	120
-9	9	3	69	-72
-9	24	3	144	-127
-10	20	3	57	-46
-11	16	3	105	88
-12	15	3	85	73
-13	11	3	131	-157
-14	10	3	112	112
-15	9	3	177	204
-15	24	3	79	-88
-16	23	3	64	65
-17	19	3	164	-158
-18	18	3	30	35
-19	14	3	0	-2
-20	13	3	42	-32
-21	12	3	65	-46
-22	14	3	59	-36
-23	16	3	57	55
-24	21	3	57	47
-26	19	3	154	160
10	15	4	20	-17
8	16	4	0	0
6	8	4	62	-56
5	10	4	0	8
4	9	4	41	-34
3	5	4	51	54
3	20	4	26	-21
2	16	4	132	130
1	9	4	51	-54
0	2	4	42	-54
0	17	4	74	-59
-1	7	4	89	-85
-1	22	4	30	-26
-2	15	4	70	-68
-3	5	4	80	-87

H	K	L	F_o	F_c
-28	15	2	110	-117
11	14	3	33	35
9	12	3	145	-133
8	14	3	40	34
7	16	3	130	112
6	15	3	59	46
5	14	3	126	105
4	10	3	202	-208
3	6	3	20	11
3	21	3	54	-42
2	14	3	42	26
1	7	3	245	-279
1	22	3	62	-68
0	12	3	87	-91
-1	5	3	157	180
-1	20	3	156	-138
-2	13	3	165	-159
-3	6	3	40	29
-3	21	3	92	66
-4	17	3	181	188
-5	10	3	84	73
-5	25	3	87	99
-6	18	3	191	-195
-7	11	3	233	-248
-7	26	3	75	84
-8	19	3	0	-9
-9	12	3	92	-79
-10	8	3	210	-233
-10	23	3	59	-61
-11	19	3	91	78
-12	18	3	30	30
-13	14	3	160	-163
-14	13	3	49	-56
-15	12	3	28	35
-16	11	3	0	21
-16	26	3	73	78
-17	22	3	130	-130
-18	21	3	0	37
-19	17	3	75	86
-20	16	3	61	64
-21	15	3	169	-163
-22	17	3	75	76
-23	19	3	40	-35
-25	14	3	61	-50
-27	15	3	74	-81
9	11	4	22	-17
7	9	4	56	-47
6	11	4	33	-31
5	13	4	265	281
4	12	4	0	20
3	8	4	50	-53
2	4	4	22	-24
2	19	4	35	-29
1	12	4	47	-32
0	5	4	52	-47
0	20	4	52	-47
-1	10	4	49	-54
-2	3	4	39	-38
-2	18	4	26	5
-3	8	4	10	1

H	K	L	F_o	F_c
-3	11	4	22	19
-4	4	4	68	63
-4	19	4	47	-39
-5	12	4	32	-33
-6	5	4	22	-25
-6	20	4	26	-23
-7	13	4	33	29
-8	9	4	65	-63
-8	24	4	70	61
-9	17	4	134	156
-10	13	4	52	-44
-11	9	4	28	-27
-12	8	4	76	-74
-12	23	4	28	-29
-13	19	4	0	1
-14	15	4	22	18
-15	14	4	0	23
-16	13	4	32	-31
-17	9	4	22	-20
-17	24	4	14	13
-18	23	4	44	-50
-19	22	4	37	-31
-20	21	4	35	-35
-21	20	4	0	-14
-22	22	4	20	-24
-24	14	4	44	-35
-25	19	4	17	-16
14	0	5	0	19
-1	0	5	0	20
-16	0	5	35	-2
9	0	6	109	-111
-6	0	6	77	-88
16	0	7	57	-48
1	0	7	132	153
14	0	8	70	-52
-4	0	8	110	102
9	0	9	37	-44
-6	0	9	0	-24
1	0	10	73	-82

H	K	L	F_o	F_c
-3	14	4	61	62
-4	7	4	17	-12
-4	22	4	28	-27
-5	15	4	0	-5
-6	8	4	44	-40
-6	23	4	0	9
-7	16	4	63	60
-8	12	4	49	-53
-9	5	4	0	0
-9	20	4	44	-39
-10	16	4	24	-25
-11	12	4	28	-21
-12	11	4	35	-35
-13	7	4	0	-11
-13	22	4	17	-12
-14	18	4	22	-20
-15	17	4	32	-32
-16	16	4	24	-23
-17	12	4	74	78
-18	11	4	26	-18
-19	10	4	57	-58
-19	25	4	83	101
-20	24	4	26	-33
-21	23	4	14	-17
-23	12	4	33	-23
-24	17	4	44	-39
-26	15	4	0	9
11	0	5	0	24
-4	0	5	199	-242
-19	0	5	67	-59
6	0	6	105	-119
-9	0	6	61	94
13	0	7	234	219
-2	0	7	189	216
8	0	8	131	-147
-7	0	8	160	163
6	0	9	0	2
-9	0	9	47	-34
-2	0	10	68	-80

H	K	L	F_o	F_c
-3	17	4	14	-16
-4	10	4	60	-55
-5	3	4	37	43
-5	18	4	30	-27
-6	11	4	53	45
-7	4	4	424	460
-7	19	4	41	-45
-8	15	4	14	-6
-9	8	4	20	-20
-9	23	4	33	-29
-10	19	4	22	-20
-11	15	4	36	-40
-12	14	4	24	-25
-13	10	4	39	-39
-13	25	4	22	26
-14	21	4	47	-48
-15	20	4	45	-42
-16	19	4	20	-16
-17	15	4	257	284
-18	14	4	35	32
-19	13	4	40	-43
-20	12	4	37	-36
-21	11	4	46	-41
-22	13	4	26	-16
-23	15	4	24	-21
-24	20	4	0	-12
-26	18	4	32	-37
8	0	5	24	27
-7	0	5	198	-208
18	0	6	132	-102
3	0	6	219	230
-12	0	6	152	157
10	0	7	48	51
-5	0	7	72	-77
5	0	8	82	-102
-10	0	8	36	56
3	0	9	168	-168
-12	0	9	62	-51
-5	0	10	39	-103

H	K	L	F_o	F_c
-3	20	4	54	-50
-4	13	4	32	33
-5	6	4	44	-41
-5	21	4	0	6
-6	14	4	320	351
-7	7	4	97	88
-7	22	4	51	-49
-8	18	4	14	-11
-9	11	4	48	-45
-10	7	4	115	122
-10	22	4	24	-25
-11	18	4	64	-57
-12	17	4	14	-7
-13	13	4	36	-34
-14	9	4	0	-11
-15	8	4	0	-4
-15	23	4	28	-29
-16	22	4	30	26
-17	18	4	67	77
-18	17	4	44	47
-19	16	4	0	10
-20	15	4	132	146
-21	14	4	40	-39
-22	16	4	39	-29
-23	18	4	0	5
-25	13	4	22	8
20	0	5	71	49
5	0	5	168	144
-10	0	5	53	-39
15	0	6	160	-140
0	0	6	978	1051
-15	0	6	105	-99
7	0	7	207	-196
-11	0	7	157	162
2	0	8	173	-176
-13	0	8	110	-104
0	0	9	45	15
7	0	10	251	245
-8	0	10	39	-160

H	K	L	F_o	F_c
-3	23	4	14	16
-4	16	4	26	-17
-5	9	4	82	-69
-5	24	4	174	191
-6	17	4	123	130
-7	10	4	40	-30
-8	6	4	54	56
-8	21	4	30	-31
-9	14	4	110	109
-10	10	4	52	-52
-11	6	4	22	-21
-11	21	4	26	-35
-12	20	4	32	-29
-13	16	4	62	-62
-14	12	4	14	9
-15	11	4	55	-50
-16	10	4	56	-61
-16	25	4	183	195
-17	21	4	17	-14
-18	20	4	54	-51
-19	19	4	17	-8
-20	18	4	113	131
-21	17	4	0	-3
-22	19	4	42	-39
-23	21	4	17	-25
-25	16	4	0	-6
17	0	5	128	92
2	0	5	48	56
-13	0	5	0	-11
12	0	6	48	-23
-3	0	6	201	228
-18	0	6	119	-99
4	0	7	181	-202
-14	0	7	49	37
-1	0	8	63	80
12	0	9	111	-33
-3	0	9	157	-177
4	0	10	177	162

$Pt\ Br_4$

H	K	L	F_o	F_c
14	0	0	82	50
14	5	0	28	-34
12	3	0	327	323
12	8	0	36	36
10	1	0	297	269
10	6	0	431	-303
10	11	0	37	34
8	1	0	954	971
8	6	0	232	194
8	11	0	63	63
6	0	0	260	240
6	5	0	227	196
6	10	0	279	238
6	15	0	196	198
4	3	0	326	339
4	8	0	317	-242
4	13	0	126	-92
2	2	0	157	153
2	7	0	620	655
2	12	0	41	34
2	17	0	407	420
0	8	0	1928	-1669
0	18	0	470	-537
14	3	1	148	-170
13	2	1	266	257
13	7	1	87	91
12	5	1	548	551
12	10	1	39	41
11	4	1	45	39
11	9	1	106	-71
10	3	1	305	-269
10	8	1	57	43
10	13	1	292	-304
9	5	1	62	-55
9	10	1	439	365
8	1	1	297	-301
8	6	1	208	212
8	11	1	153	-142
7	1	1	395	-398
7	6	1	179	-172
7	11	1	514	-451
7	16	1	32	39
6	5	1	901	939
6	10	1	264	-222
6	15	1	35	40
5	4	1	1215	-1355
5	9	1	92	-74
5	14	1	522	-514
4	2	1	276	-331
4	7	1	17	12
4	12	1	541	-532
4	17	1	26	23
3	5	1	751	767
3	10	1	115	71
3	15	1	226	211
2	3	1	289	354
2	8	1	154	-133
2	13	1	183	206
1	2	1	554	-594
1	7	1	189	229

H	K	L	F_o	F_c
14	1	0	33	36
14	6	0	192	251
12	4	0	17	13
12	9	0	17	16
10	2	0	457	399
10	7	0	266	224
10	12	0	47	22
8	2	0	309	-305
8	7	0	658	673
8	12	0	14	16
6	1	0	318	-293
6	6	0	307	285
6	11	0	257	-230
6	16	0	160	172
4	4	0	125	-107
4	9	0	142	-97
4	14	0	422	337
2	3	0	240	-284
2	8	0	210	177
2	13	0	161	111
2	18	0	63	95
0	10	0	611	695
15	1	1	105	-131
14	4	1	495	-576
13	3	1	482	463
12	1	1	85	76
12	6	1	39	27
12	11	1	296	348
11	5	1	666	692
11	10	1	168	-135
10	4	1	524	445
10	9	1	124	125
9	1	1	211	183
9	6	1	451	-399
9	11	1	122	87
8	2	1	269	214
8	7	1	316	312
8	12	1	359	287
7	2	1	87	-77
7	7	1	386	397
7	12	1	404	-397
6	1	1	32	-65
6	6	1	140	126
6	11	1	512	460
6	16	1	104	107
5	5	1	144	-127
5	10	1	336	-267
5	15	1	52	54
4	3	1	535	-537
4	8	1	37	-28
4	13	1	422	-402
3	1	1	185	205
3	6	1	340	-373
3	11	1	514	466
3	16	1	53	51
2	4	1	1330	1385
2	9	1	197	196
2	14	1	319	310
1	3	1	583	647
1	8	1	139	155

H	K	L	F_o	F_c
14	2	0	278	-253
12	0	0	44	-40
12	5	0	279	252
12	10	0	17	10
10	3	0	45	-40
10	8	0	647	737
10	13	0	28	41
8	3	0	17	7
8	8	0	632	-628
8	13	0	45	34
6	2	0	317	-313
6	7	0	277	-266
6	12	0	77	-55
4	0	0	424	467
4	5	0	298	249
4	10	0	247	-188
4	15	0	137	115
2	4	0	17	-18
2	9	0	561	-647
2	14	0	44	46
0	2	0	648	-680
0	12	0	105	100
15	2	1	271	-327
14	5	1	220	236
13	4	1	482	-500
12	2	1	32	-13
12	7	1	91	-89
11	1	1	89	89
11	6	1	148	120
11	11	1	420	409
10	5	1	432	383
10	10	1	221	246
9	2	1	517	-449
9	7	1	188	-175
9	12	1	246	-254
8	3	1	97	83
8	8	1	33	-21
8	13	1	17	15
7	3	1	492	519
7	8	1	74	-41
7	13	1	356	326
6	2	1	239	235
6	7	1	39	33
6	12	1	124	-87
5	1	1	147	138
5	6	1	517	600
5	11	1	32	30
5	16	1	32	15
4	4	1	820	827
4	9	1	17	-4
4	14	1	339	306
3	2	1	197	-228
3	7	1	236	-234
3	12	1	689	-679
3	17	1	71	66
2	5	1	300	-291
2	10	1	40	-33
2	15	1	274	-230
1	4	1	129	-143
1	9	1	155	130

H	K	L	F_o	F_c
14	3	0	32	-39
12	1	0	62	-71
12	6	0	17	10
12	11	0	224	-268
10	4	0	17	-7
10	9	0	227	-236
10	14	0	171	182
8	4	0	17	-12
8	9	0	838	-883
8	14	0	104	-104
6	3	0	281	266
6	8	0	256	-215
6	13	0	135	-94
4	1	0	99	86
4	6	0	461	-485
4	11	0	279	-235
2	0	0	200	-241
2	5	0	230	-216
2	10	0	156	-134
2	15	0	459	-393
0	4	0	79	-77
0	14	0	157	-143
14	1	1	79	-82
14	6	1	201	241
13	5	1	547	-525
12	3	1	547	-504
12	8	1	49	35
11	2	1	208	146
11	7	1	117	-124
10	1	1	214	-225
10	6	1	382	-358
10	11	1	80	72
9	3	1	17	-15
9	8	1	77	81
9	13	1	77	47
8	4	1	414	-388
8	9	1	183	167
8	14	1	143	-161
7	4	1	591	649
7	9	1	288	234
7	14	1	221	180
6	3	1	807	-834
6	8	1	130	-98
6	13	1	684	-685
5	2	1	396	487
5	7	1	133	-114
5	12	1	794	874
5	17	1	24	20
4	5	1	548	577
4	10	1	214	205
4	15	1	39	23
3	3	1	716	-744
3	8	1	71	-64
3	13	1	544	-543
2	1	1	340	-366
2	6	1	308	-300
2	11	1	295	-304
2	16	1	130	122
1	5	1	591	-644
1	10	1	470	459

H	K	L	F_o	F_c
14	4	0	44	36
12	2	0	17	-16
12	7	0	190	-177
10	0	0	817	-876
10	5	0	45	-45
10	10	0	389	-388
8	0	0	741	788
8	5	0	17	8
8	10	0	304	321
8	15	0	297	-345
6	4	0	35	26
6	9	0	302	238
6	14	0	250	-192
4	2	0	356	413
4	7	0	69	-56
4	12	0	240	189
2	1	0	806	853
2	6	0	140	-98
2	11	0	253	238
2	16	0	131	-103
0	6	0	280	339
0	16	0	799	871
14	2	1	227	194
13	1	1	55	-52
13	6	1	235	274
12	4	1	410	-329
12	9	1	77	-72
11	3	1	625	-624
11	8	1	40	-45
10	2	1	310	-341
10	7	1	206	208
10	12	1	352	-337
9	4	1	291	273
9	9	1	163	-102
9	14	1	271	285
8	5	1	17	-17
8	10	1	155	-151
8	15	1	245	-223
7	5	1	427	-442
7	10	1	17	-6
7	15	1	268	-286
6	4	1	230	246
6	9	1	17	5
6	14	1	55	-41
5	3	1	66	61
5	8	1	17	8
5	13	1	122	90
4	1	1	24	-29
4	6	1	359	-373
4	11	1	377	300
4	16	1	22	17
3	4	1	1105	1178
3	9	1	145	-126
3	14	1	336	342
2	2	1	100	-104
2	7	1	348	341
2	12	1	685	-748
2	17	1	75	-74
1	6	1	353	-395
1	11	1	392	-395

H	K	L	F_o	F_c
1	12	1	44	-44
1	17	1	89	-63
0	8	1	133	-143
0	18	1	173	218
14	3	2	89	-96
13	1	2	543	-480
13	6	2	220	-253
12	1	2	203	-235
12	6	2	51	-36
11	0	2	170	-173
11	5	2	117	-97
11	10	2	172	-174
10	3	2	198	-209
10	8	2	241	219
9	0	2	150	178
9	5	2	122	-96
9	10	2	232	214
8	0	2	298	302
8	5	2	83	-85
8	10	2	60	76
8	15	2	20	-18
7	4	2	17	-9
7	9	2	360	342
7	14	2	33	29
6	3	2	143	-153
6	8	2	344	320
6	13	2	69	26
5	1	2	64	79
5	6	2	489	-455
5	11	2	72	83
5	16	2	547	-588
4	4	2	17	-6
4	9	2	241	243
4	14	2	105	97
3	1	2	790	852
3	6	2	157	134
3	11	2	252	262
3	16	2	300	303
2	3	2	191	-210
2	8	2	796	823
2	13	2	61	53
1	0	2	61	51
1	5	2	129	105
1	10	2	218	228
1	15	2	206	187
0	6	2	150	110
0	16	2	49	56
13	1	3	97	92
13	6	3	22	-23
12	4	3	35	32
12	9	3	191	-224
11	5	3	155	-140
11	10	3	35	-32
10	4	3	1003	1001
10	9	3	48	46
9	2	3	197	199
9	7	3	71	-52
9	12	3	332	350
8	4	3	928	-869
8	9	3	17	15

H	K	L	F_o	F_c
1	13	1	412	430
1	18	1	238	-269
0	10	1	395	-386
15	0	2	393	403
14	4	2	17	-12
13	2	2	281	303
13	7	2	388	-380
12	2	2	17	4
12	7	2	167	-190
11	1	2	597	504
11	6	2	171	-184
11	11	2	137	147
10	4	2	17	-6
10	9	2	351	340
9	1	2	32	28
9	6	2	277	263
9	11	2	98	101
8	1	2	57	-54
8	6	2	45	29
8	11	2	133	114
7	0	2	277	268
7	5	2	263	226
7	10	2	44	62
7	15	2	349	315
6	4	2	61	58
6	9	2	557	528
6	14	2	139	-129
5	2	2	487	627
5	7	2	99	99
5	12	2	42	31
4	0	2	241	-268
4	5	2	17	-12
4	10	2	157	-153
4	15	2	134	108
3	2	2	252	-243
3	7	2	575	651
3	12	2	17	17
3	17	2	387	447
2	4	2	103	91
2	9	2	17	-5
2	14	2	110	-118
1	1	2	276	-339
1	6	2	377	374
1	11	2	132	-126
1	16	2	137	145
0	8	2	69	-59
14	1	3	44	-36
13	2	3	30	-36
13	7	3	85	-96
12	5	3	87	69
11	1	3	160	-142
11	6	3	36	34
11	11	3	122	-161
10	5	3	302	-282
10	10	3	391	295
9	3	3	124	100
9	8	3	17	15
9	13	3	89	116
8	5	3	1066	-1119
8	10	3	172	-178

H	K	L	F_o	F_c
1	14	1	169	194
0	2	1	537	552
0	12	1	169	148
14	0	2	225	286
14	5	2	60	-73
13	3	2	120	117
13	8	2	384	433
12	3	2	57	52
12	8	2	231	-249
11	2	2	192	202
11	7	2	423	403
10	0	2	296	-263
10	5	2	183	-159
10	10	2	162	-146
9	2	2	265	-266
9	7	2	75	70
9	12	2	95	-64
8	2	2	79	-62
8	7	2	17	-15
8	12	2	17	8
7	1	2	465	-422
7	6	2	22	-18
7	11	2	239	-243
6	0	2	403	-452
6	5	2	103	-116
6	10	2	17	-8
6	15	2	151	140
5	3	2	96	-119
5	8	2	849	969
5	13	2	41	46
4	1	2	266	-295
4	6	2	167	-158
4	11	2	17	3
4	16	2	129	-138
3	3	2	301	-290
3	8	2	558	-545
3	13	2	176	119
2	0	2	1095	-1187
2	5	2	150	-149
2	10	2	175	-181
2	15	2	85	-88
1	2	2	325	-367
1	7	2	323	-280
1	12	2	106	-101
1	17	2	176	-198
0	10	2	125	111
14	2	3	283	329
13	3	3	32	-19
12	1	3	369	372
12	6	3	32	30
11	2	3	55	44
11	7	3	153	138
10	1	3	75	-38
10	6	3	541	-500
10	11	3	236	-207
9	4	3	559	-491
9	9	3	32	-21
8	1	3	35	22
8	6	3	416	396
8	11	3	598	-580

H	K	L	F_o	F_c
1	15	1	185	-182
0	4	1	94	-96
0	14	1	263	-253
14	1	2	160	-203
14	6	2	56	48
13	4	2	17	-13
13	9	2	428	449
12	4	2	22	-20
12	9	2	158	216
11	3	2	148	-130
11	8	2	148	159
10	1	2	371	-325
10	6	2	74	-94
10	11	2	139	146
9	3	2	112	-126
9	8	2	196	-182
9	13	2	71	39
8	3	2	126	-126
8	8	2	291	-246
8	13	2	67	29
7	2	2	62	-27
7	7	2	459	-408
7	12	2	22	15
6	1	2	489	-572
6	6	2	183	166
6	11	2	122	78
6	16	2	120	-134
5	4	2	28	-10
5	9	2	88	-45
5	14	2	326	260
4	2	2	186	191
4	7	2	244	-209
4	12	2	14	14
4	17	2	112	-156
3	4	2	17	-13
3	9	2	639	-683
3	14	2	99	-62
2	1	2	28	26
2	6	2	126	129
2	11	2	163	156
2	16	2	398	-393
1	3	2	156	140
1	8	2	114	-107
1	13	2	63	-55
0	2	2	137	-137
0	14	2	63	-63
14	3	3	26	26
13	4	3	28	-28
12	2	3	36	29
12	7	3	331	-383
11	3	3	192	170
11	8	3	17	-12
10	2	3	461	-440
10	7	3	20	29
10	12	3	648	-750
9	5	3	131	-134
9	10	3	132	-133
8	2	3	301	307
8	7	3	35	29
8	12	3	683	602

H	K	L	F_o	F_c
1	16	1	183	-164
0	6	1	364	434
0	16	1	151	154
14	2	2	89	-82
13	0	2	510	-495
13	5	2	110	85
12	0	2	273	303
12	5	2	66	43
12	10	2	35	27
11	4	2	20	-18
11	9	2	514	-466
10	2	2	122	138
10	7	2	157	-160
10	12	2	17	17
9	4	2	32	29
9	9	2	17	-7
9	14	2	184	-199
8	4	2	17	-5
8	9	2	61	52
8	14	2	17	-7
7	3	2	289	287
7	8	2	273	-207
7	13	2	148	-118
6	2	2	114	-97
6	7	2	414	-349
6	12	2	126	-109
5	0	2	1080	-1233
5	5	2	95	-96
5	10	2	586	-569
5	15	2	75	-86
4	3	2	26	-18
4	8	2	211	214
4	13	2	14	0
3	0	2	674	733
3	5	2	253	-218
3	10	2	269	254
3	15	2	416	-389
2	2	2	33	29
2	7	2	97	80
2	12	2	178	-152
2	17	2	17	16
1	4	2	65	56
1	9	2	269	278
1	14	2	233	-253
0	4	2	32	30
0	14	2	42	-63
14	4	3	75	-93
13	5	3	45	-13
12	3	3	182	-179
12	8	3	24	-28
11	4	3	39	44
11	9	3	115	98
10	3	3	279	275
10	8	3	36	23
9	1	3	41	54
9	6	3	251	229
9	11	3	46	-46
8	3	3	1031	973
8	8	3	17	18
8	13	3	782	885

H	K	L	F_o	F_c
8	14	3	346	-365
7	5	3	378	340
7	10	3	181	-156
7	15	3	49	61
6	5	3	367	362
6	10	3	271	-270
6	15	3	266	261
5	5	3	35	38
5	10	3	190	175
5	15	3	62	55
4	4	3	376	-358
4	9	3	230	-190
4	14	3	165	163
3	3	3	45	41
3	8	3	64	-60
3	13	3	40	19
2	2	3	232	-190
2	7	3	302	307
2	12	3	215	-195
2	17	3	95	-87
1	5	3	358	372
1	10	3	20	-13
1	15	3	77	110
0	8	3	158	114

H	K	L	F_o	F_c
7	1	3	36	45
7	6	3	185	170
7	11	3	200	202
6	1	3	300	294
6	6	3	318	306
6	11	3	319	306
5	1	3	89	93
5	6	3	151	-125
5	11	3	58	53
5	16	3	73	-66
4	5	3	97	-81
4	10	3	539	500
4	15	3	193	225
3	4	3	22	-20
3	9	3	39	52
3	14	3	110	-101
2	3	3	808	862
2	8	3	36	41
2	13	3	652	626
1	1	3	128	159
1	6	3	127	121
1	11	3	226	250
1	16	3	41	-51
0	10	3	348	-249

H	K	L	F_o	F_c
7	2	3	199	204
7	7	3	79	-53
7	12	3	55	52
6	2	3	301	338
6	7	3	348	-322
6	12	3	219	223
5	2	3	208	-192
5	7	3	108	-91
5	12	3	35	20
4	1	3	341	357
4	6	3	366	-357
4	11	3	117	135
4	16	3	197	-225
3	5	3	20	-11
3	10	3	208	-216
3	15	3	32	-50
2	4	3	286	297
2	9	3	221	179
2	14	3	198	171
1	2	3	56	52
1	7	3	139	-152
1	12	3	307	319
0	2	3	507	556
0	12	3	1397	1422

H	K	L	F_o	F_c
7	3	3	330	-310
7	8	3	41	-39
7	13	3	271	-265
6	3	3	343	-379
6	8	3	69	-51
6	13	3	322	-281
5	3	3	63	-61
5	8	3	69	60
5	13	3	17	-12
4	2	3	536	-560
4	7	3	356	-348
4	12	3	147	100
3	1	3	108	-84
3	6	3	247	205
3	11	3	93	-75
3	16	3	59	65
2	5	3	832	-857
2	10	3	156	106
2	15	3	193	-256
1	3	3	335	-381
1	8	3	87	54
1	13	3	259	-249
0	4	3	2137	-2280
0	14	3	743	-747

H	K	L	F_o	F_c
7	4	3	73	-66
7	9	3	41	-47
7	14	3	96	-97
6	4	3	301	-251
6	9	3	211	-175
6	14	3	261	-228
5	4	3	99	-98
5	9	3	41	-47
5	14	3	88	58
4	3	3	28	-25
4	8	3	221	200
4	13	3	77	61
3	2	3	265	278
3	7	3	98	77
3	12	3	41	39
2	1	3	272	-289
2	6	3	268	-217
2	11	3	669	-600
2	16	3	40	-53
1	4	3	476	-509
1	9	3	114	-104
1	14	3	132	-139
0	6	3	754	805
0	16	3	93	-88

IrO_2:

h k l	F_c	F_o	h k l	F_c	F_o
0 1 0	0	0	0 5 1	323	338
1 1 0	677	612	1 5 1	3	0
0 0 1	0	0	2 4 2	335	351
0 1 1	598	562	2 5 0	2	0
0 2 0	535	536	2 5 1	337	344
1 1 1	84	79	4 4 0	318	324
1 2 0	51	50	0 5 2	0	0
0 2 1	0	0	3 5 0	292	306
1 2 1	563	544	0 6 0	305	300
2 2 0	567	552	3 5 1	1	0
0 0 2	589	569	1 6 1	281	290
0 3 0	0	0	2 6 0	274	276
0 1 2	0	0	4 5 0	2	0
1 3 0	482	492	4 5 1	265	265
1 1 2	502	511	3 6 1	257	262
0 3 1	526	527	0 7 0	0	0
0 2 2	434	448	5 5 0	254	254
2 3 0	14	0	1 7 0	239	237
2 3 1	413	418	0 7 1	247	238
0 4 0	437	447	4 6 0	237	237
2 2 2	450	455	1 7 1	8	0
1 4 0	32	37	5 5 1	0	0
0 3 2	0	0	2 7 1	22	213
3 3 0	434	440	0 7 2	0	0
0 4 1	0	0	3 7 0	224	221
1 3 2	400	411	3 7 1	4	0
1 4 1	399	411	5 6 0	1	0
2 4 0	388	396	5 6 1	200	201
3 3 1	8	0	0 8 0	194	194
1 1 3	26	32	0 8 1	0	0
2 3 2	9	0	1 8 1	197	198
0 5 0	0	0	4 7 1	196	196
1 5 0	359	373	2 8 0	198	199
3 4 1	349	359			

6. Aufstellung der Rechenprogramme

Für die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit stand anfangs nur eine Rechenanlage des Typs Zuse Z 23 am Mathematischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung. Die umfangreicheren Rechenarbeiten bei der Strukturaufklärung des $PtBr_3$ und $PtBr_4$ wurden erst durch die Installation der CD 3300 der Fa. Control Data im neugeschaffenen Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg möglich.

Bei den Arbeiten an der Zuse Z 23 fanden folgende Programme Verwendung:

1. Grundprogramm im Freiburger Code
2. Die Alcor-Kurzform "Alcorette"
3. Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Gitterkonstanten
4. $\sin^2\vartheta$ -Berechnung für verschiedene Kristallsysteme
5. Intensitätsumrechnung von Weißenbergaufnahmen
6. Programm zur Einführung eines Konvergenzfaktors
7. Strukturfaktorberechnung mit F_c/F_o-Angleichung für Zonen
8. Programm zur Berechnung von zweidimensionalen Fourier-Synthesen

9. Differentialsynthese mit F_c/F_o-Berechnung für Zonen
10. Intensitätsumrechnung von Präzessionsaufnahmen
11. Programm zur Berechnung der Fourier-Koeffizienten für zweidimensionale Schnitte des dreidimensionalen Raumes
12. Berechnung der Fourier-Koeffizienten für Schnitte
13. Allgemeine Intensitätsberechnung für Neutronenbeugung

Programmautoren:

1. - 2. Fa. Zuse KG, Bad Hersfeld
3. - 9. Prof. Dr. H. G. v. SCHNERING, Universität Münster
10.-11. Priv.-Doz. Dr. G. THIELE, Erlangen
12. Dr. K. BREITBACH, Erlangen
13. P. FUNKE, Erlangen

Für die Arbeiten an der Rechenanlage CD 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg wurden diese Programme in Zusammenarbeit mit P. FUNKE und J. RATH teilweise umgeschrieben und zusammengefaßt. Außerdem fanden folgende Programme von Priv.-Doz. Dr. H. BURTZLAFF und R. SALAMON Verwendung:

14. Erlanger Diagonal-Matrix-Least-Squares-Programm
15. Full-Matrix-Least-Squares-Programm mit isotropen oder anisotropen Temperaturfaktoren
16. Programm für dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen
17. Abstände- und Winkelprogramm

Für die Überlassung der Rechenprogramme danke ich den oben aufgeführten Autoren.
Den Herren des Mathematischen Instituts und des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

Literaturverzeichnis

1) H. SCHÄFER und H. G. v. SCHNERING,
Angew. Chem. 76, 833 (1964).

2) H. KREBS,
Grundzüge der anorganischen Kristallchemie,
F. Enke-Verlag, Stuttgart (1968).

3) K. BRODERSEN, G. THIELE und H. G. v. SCHNERING,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 337, 120 (1965).

4) F. A. COTTON and T. E. HAAS,
Inorg. Chem. 3, 10 (1964).

5) S. F. A. KETTLE,
Nature 209, 1021 (1966).

6) H. SCHÄFER, U. WIESE, K. RINKE und K. BRENDEL,
Angew. Chem. 79, 244 (1967).

7) K. BRODERSEN, H. K. BREITBACH und G. THIELE,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 357, 162 (1968).

8) K. BREITBACH,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg (1967).

9) J. E. GREEDAN, D. B. WILLSON and T. E. HAAS,
Inorg. Chem. 7, 2461 (1968).

10) GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie,
Band 66 "Osmium".

11) A. JOLY,
Compt. Rend. 112, 1443 (1891).

12) J. J. BERZELIUS,
Ann. Chim. Phys. 40, 273 (1829).

13) S. AOYAMA und K. WATANABE,
J. Chem. Soc. Japan 76, 594 (1955).

14) R. J. GRIMLEY, P. B. BURNS and M. G. INGRAM,
J. Chem. Phys. 33, 308 (1960).

15) A. B. NIKOLSKII, G. A. SEMENOV und
E. N. VESHNYAKOVA,
Russ. J. Inorg. Chem. 12, 571 (1967).

16) J. BUERGER,
Crystal Structure Analysis,
J. Wiley & Sons Inc., New York (1960).

17) G. E. BACON,
Neutron Diffraction,
Clarendon Press, Oxford (1962).

18) K. SAGEL,
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg
(1958).

19) P. FUNKE,
Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg (1967).

20) N. M. GOLDSCHMIDT,
Skr. Akad. Oslo Nr. 1, 10 (1928).

21) E. WAGNER,
München, persönliche Mitteilung

22) J. B. GOODENOUGH,
Bull. Soc. Chim. France, 1200 (1965).

23) A. H. WILSON,
The Theory of Metals,
Cambridge University Press, London (1954).

24) G. Lunde,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 163, 351 (1927).

25) H. SCHÄFER und H. J. HEITLAND,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 304, 249 (1960).

26) K. KROGMANN, W. BINDER und H. D. HAUSEN,
Angew. Chem. 80, 844 (1968).

27) R. H. BUSCH, E. E. GALLONI, J. RASKOVAN
und A. E. CAIRO,
An. Acad. Brasil Cienc. 24, 185 (1952).

28) E. GALLONI and R. H. BUSCH,
J. Chem. Phys. 20, 198 (1952).

29) R. H. BUSCH,
Z. Naturforschung 5b, 130 (1950).

30) O. GOCHE,
Bull. Ch. Sci. Acad. roy. Belgique
37, 393 (1951).

31) O. MULLER and R. ROY,
J. Less-Common-Metals 16, 129 (1968).

32) W. KLEMM,
Magnetochemie,
Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig (1960).

33) E. KONIG,
Magnetic Properties of Coordination and Organo-Metallic Compounds of the Transition-Group-Elements,
Springer Verlag, Berlin (1965).

34) J. WASER and D. McCLANAHAN,
J. Chem. Phys. 19, 413 (1951).

35) K. KROGMANN und P. DODEL,
Chem. Ber. 99, 3402 (1966).

36) K. KROGMANN,
Angew. Chem. 81, 10 (1969).

37) W. PETERS,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 77, 167 (1912).

38) V. MEYER und H. ZUBLIN,
Ber. Deut. Chem. Ges. 13, 404 (1880).

39) L. WOHLER und F. MUELLER,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 149, 380 (1925).

40) G. THIELE,
Dissertation RWTH Aachen (1964).

41) B. HOLLE,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg (1968).

42) W. WEIGL,
Erlangen, persönliche Mitteilung.

43) M. J. BUERGER,
X-Ray Crystallography, John Wiley & Sons,
New York (1958).

L e b e n s l a u f

Am 25. März 1940 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Adalbert Woditsch und seiner Ehefrau Erika, geb. Tauch, in Breslau geboren.

Von September 1946 bis Februar 1950 besuchte ich die Volksschule in Affalterthal, Landkreis Forchheim, und wechselte von dort an die Friedrich-Rückert-Schule in Erlangen über. Im Herbst 1950 trat ich in die Ohm-Oberrealschule in Erlangen ein, die ich im Juli 1959 mit dem Reifezeugnis verließ.
Von Oktober 1959 bis September 1960 leistete ich meinen Wehrdienst ab.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen das Studium der Chemie und bestand am 1. Juni 1967 das Diplom-Hauptexamen. Anschließend führte ich am Institut für Anorganische Chemie I in der Zeit von Juli 1967 bis September 1969 als Schüler von Prof. Dr. K. Brodersen und Priv.-Doz. Dr. G. Thiele vorliegende Doktorarbeit aus.

Seit dem 4. Oktober 1963 bin ich verheiratet und habe zwei Kinder.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990